

**Degradación oxidativa de moléculas modelo de efluentes de la industria textil utilizando
cobaltita nanométrica como fotocatalizador**

Daniel Darío Polo Jaramillo



Corporación Universidad de la Costa

Facultad de Ciencias Ambientales Y Civiles

Programa de Ingeniería Ambiental

Barranquilla

2017

**Degradación oxidativa de moléculas modelo de efluentes de la industria textil utilizando
cobaltita nanométrica como fotocatalizador**

Daniel Darío Polo Jaramillo

Trabajo de investigación presentado para obtener el título de Ingeniero Ambiental

Asesor:

Leandro Gómez Plata

Co-asesor:

Andrea Moreno Ríos

Corporación Universidad de la Costa

Facultad de Ciencias Ambientales Y Civiles

Programa de Ingeniería Ambiental

Barranquilla

2017

Dedicatoria

A Dios, por darme la voluntad, la inteligencia, la perseverancia y el entendimiento para cumplir mis metas, por establecer personas que ayudaron a mi crecimiento, que me apoyaron y me guiaron en todo el proceso de estudio y desarrollo de mi carrera universitaria.

A mis padres Teresa y Wenceslao, quienes siempre me apoyaron y me brindaron la oportunidad de estudiar, por inculcarme valores y educarme para ser una persona de bien, por estar siempre presente guiándome y haciendo de mí una persona respetuosa, tolerante y de buena voluntad.

A toda mi familia, que siempre han estado ahí para brindarme su apoyo, especialmente mis tíos, Juan Y Gina, que me acogieron en su casa como un hijo más, me apoyaron como mis padres dándome la oportunidad de superarme. Representan mucho para mí.

A mis compañeros y amigos que de manera directa o indirecta contribuyeron en mi formación tanto académica como personal, les agradezco su colaboración y apoyo.

Agradecimientos

A mi director de tesis, Leandro Gómez, por representar un ejemplo a seguir, por estar presente durante el desarrollo de mi trabajo de grado como un guía y una persona que brindó su apoyo y dedicación.

A mi cotutora, Andrea Moreno, por representar un apoyo constante en todo el proceso, por estar presente para ayudarme sin ningún interés y ser una guía durante el proceso.

Al laboratorio FZEZ/USP Sao Paulo Campus Pirasunuga (BRASIL), donde de manera gratuita se realizó el análisis DRX requeridos para esta tesis de grado.

A las personas encargadas del laboratorio, Ana Villalobos y Erika Arbeláez, por brindarme un espacio, acompañamiento y apoyo logístico durante el desarrollo de mi trabajo de grado.

A mi compañero Carlos Guerra, por apoyarme en el desarrollo del trabajo de grado de forma desinteresada, considerado un amigo siempre presente para ayudar.

Resumen

En el presente trabajo se evaluó la cobaltita como fotocatalizador en procesos de oxidación avanzada, que se define como procesos que aumentan la generación de radicales hidroxilos (OH°) aplicados a la remoción de contaminantes orgánicos presentes en el agua, para este fin se utilizaron colorantes considerados contaminantes de la industria textil, entre los cuales se encuentran la Rodamina B, la Tartrazina, el Verde Malaquita y el azul de metileno. Se estudió la fotocatálisis que hace parte de los procesos de oxidación avanzada para remover dichos contaminantes mencionados anteriormente, en el cual se tuvo como referencia de material fotocatalizador el dióxido de titanio (TiO_2) y el peróxido de hidrogeno (H_2O_2). Las cobaltitas fueron preparadas a partir de nitrato de bario, acetato de cobalto y óxido de lantano, utilizando EDTA y Glicina como complejantes. Por lo cual se obtuvieron dos cobaltitas diferentes, Cobaltita Lantano-EDTA y Cobaltita Lantano-Glicina. Luego del proceso de mezcla se sometió dicha mezcla a un tratamiento térmico a elevadas temperaturas con el fin de fundir el material, eliminar la materia orgánica y adicionalmente se modifica la estructura cristalina del material. La caracterización del material está compuesta por análisis avanzados como lo son Difracción de rayo X y análisis BET, donde se obtienen resultados de su área superficial, porosidad, las propiedades estructurales y la verificación de la parte cristalina. Para evaluar las propiedades ópticas se utilizó la técnica de espectroscopia ultravioleta por reflectancia difusa. Se estableció un diseño de experimentos correspondiente a 26 ensayos, variando los fotocatalizadores y los colorantes. En el proceso de degradación se realizaron ensayos bajo luz solar natural y luz ultravioleta generada a partir de lámparas. Fijando la concentración del fotocatalizador en 100 mg/L, la concentración de colorante en 20 mg/L, el tiempo

máximo de monitoreo fue de 24 horas y el pH del sistema se mantuvo neutro. Para evaluar el TiO_2 y el H_2O_2 , además se establecieron, como condiciones experimentales concentraciones de 50 mg/L y 100 mg/L para el TiO_2 y 4 ml/L para el H_2O_2 . Los resultados obtenidos para los fotocatalizadores de referencia están dentro de los rangos esperados, para el H_2O_2 fue cercano a 50% para cada colorante y para el TiO_2 estuvo en un rango entre el 65% y 95% de remoción. Evaluando la cobaltita como fotocatalizador se logró evidenciar el potencial que tiene este material para realizar este proceso, donde se obtuvieron porcentajes de remoción cercanos al 50%, en algunos de los casos.

Palabras clave: Cobaltitas, Colorantes, Fotocatalizador, Tratamiento de aguas residuales.

Abstract

In the present work, cobalt was evaluated as a photocatalyst in advanced oxidation processes, which are defined as processes that increase the generation of hydroxyl radicals (OH°) applied to the removal of organic contaminants present in the water. For this purpose, considered pollutants of the textile industry, among which are Rhodamine B, Tartrazine, Malachite Green and methylene blue. Photocatalysis was studied as part of the advanced oxidation processes to remove these pollutants mentioned above, in which photocatalytic material titanium dioxide (TiO_2) and hydrogen peroxide (H_2O_2) were used. The cobaltites were prepared from barium nitrate, cobalt acetate and lanthanum oxide, using EDTA and Glycine as complexing agents. Thus, two different cobaltites, Cobaltite Lantane-EDTA and Cobaltite Lantane-Glycine were obtained. After the mixing process, the mixture was subjected to a heat treatment at elevated temperatures in order to melt the material, remove the organic matter and additionally modify the crystalline structure of the material. The characterization of the material is made up of advanced analyzes such as X-ray diffraction and BET analysis, where results of its surface area, porosity, structural properties and verification of the crystalline part are obtained. To evaluate the optical properties of the diffuse reflectance infrared spectroscopy technique. An experimental design corresponding to 26 trials was established, varying the photocatalysts and colorants. In the degradation process tests were carried out under natural sunlight and ultraviolet light generated from lamps. By setting the photocatalyst concentration to 100 mg / L, the dye concentration at 20 mg / L, the maximum monitoring time was 24 hours and the pH of the system remained neutral. In order to evaluate TiO_2 and H_2O_2 , the experimental conditions were 50 mg / L and 100 mg / L for TiO_2 and 4 ml / L for H_2O_2 . The results obtained for the reference photocatalysts are within the expected

ranges, for H₂O₂ it was close to 50% for each dye and for TiO₂ it was in a range between 65% and 95% of removal. Evaluating the cobalt as a photocatalyst, it was possible to show the potential of this material to perform this process, where removal percentages were obtained close to 50%, in some cases.

Keywords: Cobaltites, Colorants, Photocatalyst, Wastewater treatment.

Contenido

Introducción	14
Planteamiento del problema	16
Justificación.....	18
Objetivo general	20
Objetivos específicos	20
Estado del arte	21
Marco teórico	25
Colorantes	25
Procesos de oxidación avanzada	27
Fotocatálisis	28
Factores influyentes en el rendimiento de la fotocatalisis	29
Descripción de los fotocatalizadores	30
Diseño metodológico	33
Síntesis de la cobaltita.	33
Materiales y reactivos.....	33
Método de síntesis	33
Caracterización del material	36
Difracción de rayos X (DRX).....	36
Método BET (Adsorción y Desorción de nitrógeno).	36

Espectroscopia ultravioleta por reflectancia difusa	38
Evaluación del fotocatalizador	38
Resultados y discusión	41
Caracterización de las cobaltitas	41
Caracterización estructural	41
Adsorción y desorción de nitrógeno.....	43
Espectroscopia ultravioleta por reflectancia difusa	48
Determinación de absorción máxima de los colorantes	50
Degradación oxidativa de colorantes utilizando H_2O_2 , TiO_2 y cobaltitas	53
Conclusiones	64
Recomendaciones.....	66
Bibliografía	67
Anexo A	73
Anexo B	75

Lista de Tablas

Tabla 1. Características y estructura química de la Rodamina B.	25
Tabla 2. Características y estructura química del Azul de metileno.	26
Tabla 3. Características y estructura química de la Tartrazina.	26
Tabla 4. Características y estructura química del Verde malaquita.	27
Tabla 5: Estequiometria para la síntesis de cobaltita.	33
Tabla 6: Cantidades en gramos a usar de los precursores para síntesis de cobaltita.	34
Tabla 7: Diseño metodológico para evaluar el fotocatalizador.	40
Tabla 8: Comparación de la ubicación (2 θ) de los principales picos de difracción de las cobaltitas sintetizadas	43
Tabla 9: Propiedades texturales de los catalizadores.	47
Tabla 10: Estimación de la Banda prohibida (Gap) de los fotocatalizadores.....	50
Tabla 11: Longitudes de onda para análisis de colorantes, experimentales y literarias.	51
Tabla 12: Resultados del coeficiente R ² de cada colorante.	53
Tabla 13: Porcentajes de remoción y tiempo de monitoreo obtenido para cada colorante con cada fotocatalizador.....	59
Tabla 14: Porcentajes de remoción en un tiempo de 90 minutos de análisis.	59
Tabla 15: Degradación de Rodamina B.....	61
Tabla 16: Degradación de Verde malaquita.	62

Lista de Figuras

Figura 1: Proceso de síntesis de cobaltita.....	35
Figura 2: Clasificación de las isothermas de adsorción.....	37
Figura 3: Difractograma de la cobaltita Lantano-Glicina y Lantano-EDTA.	41
Figura 4: DRX de referencia de cobaltita a base de lantano (LaBaCo ₂ O _{5.5}).	42
Figura 5: Resultados Adsorción/Desorción de N ₂ para Lantano-EDTA.....	44
Figura 6: Resultados Adsorción/Desorción de N ₂ para Lantano-Glicina.....	44
Figura 7: Material de referencia.	45
Figura 8: Espectros de reflectancia difusa Lantano-EDTA y Lantano-Glicina.	49
Figura 9: Espectros en función de Kuvelka-Munk.....	49
Figura 10: Espectros de máxima absorbancia para cada colorante.	51
Figura 11: Curva de calibración por cada colorante analizado.	52
Figura 12: Degradación de Tartrazina.....	55
Figura 13: Degradación de Azul de metileno.....	55
Figura 14: Degradación de Rodamina B	56
Figura 15: Degradación de Verde malaquita.....	56
Figura 16: Degradación de Rodamina B.	62
Figura 17: Degradación de Verde malaquita.....	63
Figura 18: Mezcla de precursores de cobaltitas.	75
Figura 19: Control de temperatura en la síntesis de cobaltita.	75
Figura 20: Baño de arena.....	76
Figura 21: Cobaltitas L-Edta y L- glicina después de calcinar.	76
Figura 22: Ensayo de degradación de Rodamina B utilizando y luz UV con lámparas..	77

Figura 23: Ensayo de degradación de Rodamina B finalizado, utilizando TiO_2 y luz UV con lámparas.....	77
Figura 24: Ensayo de degradación de Tartrazina utilizando TiO_2 y luz UV con lámparas.	78
Figura 25: Ensayo de degradación de Tartrazina finalizado, utilizando TiO_2 y luz UV con lámparas.....	78
Figura 26: Ensayo de degradación de Verde Malaquita utilizando TiO_2 y luz UV con lámparas.	79
Figura 27: Ensayo de degradación de Verde Malaquita finalizado, utilizando TiO_2 y luz UV con lámparas.....	79
Figura 28: Ensayo de degradación de Azul de metileno utilizando TiO_2 y luz UV con lámparas.	80
Figura 29: Ensayo de degradación de Azul de metileno finalizado, utilizando TiO_2 y luz UV con lámparas.....	80
Figura 30: Degradación de Rodamina B con TiO_2 utilizando luz solar.	81
Figura 31: Degradación de Rodamina B con TiO_2 utilizando luz solar.	81
Figura 32: Resultados de la degradación de colorantes con TiO_2 y luz solar.	82
Figura 33: Degradación de verde malaquita utilizando cobaltitas y luz solar.....	82

Introducción

La contaminación del agua es una de las problemáticas presentes en la humanidad, ya que el ser humano necesita del agua para el desarrollo de la gran mayoría de sus procesos. Desde el punto de vista ambiental, se puede afirmar que la industria es una de las principales fuentes de contaminación antropogénicas del agua. La industria textil como fuente contaminante, es la principal productora de aguas residuales con presencia de colorantes, debido a la fácil hidrólisis y larga permanencia de los colorantes que se utilizan en el procesamiento de las prendas textiles (Tinoco et al, 2011, pp. 9 - 15).

Para la minimización de los impactos causados en los recursos hídricos por las industrias, en los últimos años se han implementado los procesos de oxidación avanzada (POA) como una alternativa tecnológicamente viable y novedosa para el tratamiento de los efluentes líquidos de dichas empresas (Castañeda & Romero, 2014, pp. 1 - 47). Dentro de los POA se encuentran la fotólisis, la fotooxidación y la fotocatalisis tanto homogénea (UV-H₂O₂, Fotofenton), como heterogénea (UV-TiO₂). La fotocatalisis, proceso en el que está enfocado este trabajo, puede ser definida como la aceleración de una fotoreacción mediante un catalizador (Garces et al, 2003, pp. 83 - 92).

En el caso de la fotocatalisis heterogénea, se emplean semiconductores (sólidos en suspensión acuosa o gaseosa). En este proceso se necesita un material con propiedades semiconductoras y electromagnéticas como catalizador, capaz de crear radicales Hidroxilo (OH[•]) para oxidar y mineralizar el contaminante utilizando luz Uv/Vis, normalmente proveniente del sol. Hoy en día el principal fotocatalizador es el dióxido de titanio (TiO₂) debido a sus propiedades fotocatalíticas y semiconductoras (Correa, 2014, pp. 1 - 109), su eficiencia en el proceso es elevada; utilizando este material se ha logrado obtener porcentajes

de remoción entre el 80% y el 90%, mineralizando el contaminante y permitiendo su decantación y remoción del agua tratada.

Dado que la eficiencia del proceso fotocatalítico así como la cantidad de radiación solar que puede ser aprovechada depende por completo de las propiedades del semiconductor, un factor clave es el diseño de semiconductores avanzados con propiedades adecuadas para actuar como fotocatalizadores (Figuerola et al, 2012, pp 19 - 28). En este proyecto de grado se presenta la evaluación de una nueva familia de materiales con propiedades semiconductoras y electromagnéticas, que son adecuadas para ser utilizados como fotocatalizadores (Moran et al, 2014, pp. 12 - 35). Dichos materiales son las Cobaltitas nanométricas de La y Eu ($\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$). Las cuales son materiales cerámicos de cobalto, hipoestequiométricos en oxígeno, con estructura tipo perovskita, que presentan propiedades eléctricas y magnéticas inusuales, que pueden ser obtenidos mediante rutas químicas de síntesis como la ruta del precursor polimérico (Gómez et al, 2014, p. 1).

El presente proyecto pretende evaluar la cobaltita nanométrica ($\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$) como fotocatalizador para el tratamiento oxidativo de aguas residuales de la industria textil. Los principales contaminantes de estas aguas son los colorantes que se evaluarán en este proyecto (Portillo, 2013, pp. 1 - 371). Específicamente la Rodamina B, la Tartrazina, el Verde Malaquita y el azul de metileno, siendo de los más utilizados en la industria.

Planteamiento del problema

La contaminación del agua es una de las principales problemáticas ambientales a nivel mundial (Tinoco et al, 2011, pp. 9 - 15).. Dentro de los efectos que puede tener sobre el ser humano, se encuentran enfermedades como el cáncer, intoxicaciones y hasta esterilidad.

Por otro lado, las principales fuentes de contaminación del agua son los vertimientos puntuales de origen doméstico, municipal e industrial (Portillo, 2013, pp. 1 - 371), se considera que el sector industrial textil es uno de los más contaminantes ya que los vertidos de esta industria afectan directamente la calidad del agua, evidenciados en los cambios de los parámetros como el color, calor, sólidos en suspensión, aceites y grasas, tóxicos orgánicos, detergentes y salinidad, considerando que este tipo de vertidos tienen una gran importancia sobre los efectos causados en el medio ambiente. La unión europea reporta una carga medioambiental anual entre 200000 y 250000 toneladas. El sector industrial textil utiliza a su vez surfactantes en proporciones entre 20000 – 25000 toneladas/año y espesantes 10000 – 15000 toneladas/año. Donde a los colorantes se les atribuye el mayor impacto debido a su fácil hidrólisis, por su resistencia a la degradación biológica y su elevada permanencia en el agua (Barrios, 2015, pp. 1 - 9).

La Rodamina B, el Verde Malaquita, la Tartrazina y el Azul de Metileno son los colorantes más utilizados en el proceso de teñido de fibras para la elaboración de prendas textiles como Jeans o pantalones. La cantidad total utilizada de colorantes que queda impregnado en la ropa es aproximadamente el 65% del aplicado originalmente; el otro 35% restante se hidroliza e impacta la calidad del agua generando color aparente y afectando otros parámetros. Se convierte en una problemática de interés debido a la producción en masa generada por la industria textil (Walters et al, 2005, pp. 1 - 32).

Los colorantes, debido a su persistencia, pueden causar diversos efectos negativos en los ecosistemas acuáticos con los cuales entran en contacto, no solamente afectan la estética del afluyente al cambiar su coloración, sino que también afectan gravemente los procesos fotosintéticos, adicionalmente, se ha demostrado que pueden ejercer una acción cancerígena y mutagénica en los diferentes organismos presentes en los ecosistemas (Zuleta, 2014, pp. 1 - 89).

Anteriormente para la eliminación de estos contaminantes se implementaban tratamientos fisicoquímicos y biológicos, considerados hoy en día “tradicionales”. Sin embargo los costos energéticos y monetarios de su utilización son elevados y además pueden dar pie a la generación de subproductos tóxicos que tienen una disposición más difícil (Zuleta, 2014, pp. 1 - 89).

Justificación

Al surgir la problemática de la contaminación del agua por el vertimiento de la industria textil se vio la necesidad de implementar nuevas formas de tratamiento de aguas residuales, entre las cuales se propuso la fotocatálisis; Este es un proceso oxidativo avanzado (POA), con el cual se busca generar radicales hidroxilos a partir de reactivos como lo son el dióxido de titanio y el peróxido de hidrógeno. Los radicales hidroxilos tienen una gran capacidad de oxidación y no son selectivos, es decir que reaccionan con casi cualquier compuesto orgánico sin generar subproductos, ya que los reactivos precursores se descomponen en CO_2 y agua. Además que este proceso puede llegar a la mineralización completa de los contaminantes (Castañeda & Romero, 2014, pp. 1 - 47).

El TiO_2 es muy utilizado en la industria química, para la producción de pinturas y plásticos, también es utilizado en la industria alimenticia como aditivo y es el material más utilizado como fotocatalizador por sus múltiples ventajas (Solution & Surfactants, 2009, p. 4). Sin embargo, el TiO_2 tiene una limitante, este material es activo en la región ultravioleta del espectro, siendo inactivo en el espectro visible (Tuesta, 2004, pp. 21 - 45), lo que presenta una limitación al momento de utilizar el material. Recientemente se han evaluado otro tipo de materiales semiconductores con el fin de proponer alternativas más eficientes para el tratamiento de aguas residuales. Principalmente tipo *p*, los cuales se obtienen dopando al semiconductor para poder aumentar el número de portadores de cargas libres (electrones o huecos) (Pey, 2008, pp. 1 - 198). Por lo cual, en este trabajo de grado se plantea la evaluación de la cobaltita nanométrica ($\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$) como material fotocatalítico alternativo, para la degradación oxidativa de moléculas modelo de efluentes de la industria textil; comparando su

rendimiento frente al del dióxido de titanio (TiO_2) y explorando la posibilidad de encontrar una tecnología más eficiente para el tratamiento de aguas residuales de esta industria.

Objetivo general

Evaluar la capacidad fotooxidativa de la cobaltita nanométrica ($\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$) para el tratamiento de aguas residuales de la industria textil.

Objetivos específicos

- Sintetizar la cobaltita ($\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$), a escala nanométrica mediante rutas químicas (ruta del precursor polimérico).
- Caracterizar la cobaltita ($\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$), mediante técnicas estándares de caracterización de materiales.
- Determinar las condiciones adecuadas para lograr la mayor eficiencia en la remoción de los colorantes Rodamina B, Azul de Metileno, Verde Malaquita y Tartrazina.

Estado del arte

La contaminación de las fuentes de recursos hídricos viene dada por vertimientos de los sectores municipales, domésticos e industriales; siendo el sector industrial uno de los principales contribuyentes a la contaminación de este recurso. Dentro de los vertimientos del sector industrial textil (Walters et al, 2005, pp. 1 - 32)., se considera que los principales contaminantes son los colorantes.

Por otro lado, la exposición aguda a diversos agentes químicos, afectan a las personas y las especies expuestas a las corrientes de agua superficial donde se realizan los vertimientos (Tchernitchin, 2006 pp. 176 - 194). Al ser vertidos en aguas superficiales, los colorantes, causan disminución de oxígeno disuelto e impiden el paso de la luz solar. Incluso, algunos de ellos tienen el inconveniente de generar efectos negativos a la salud de las personas expuestas reflejándose en enfermedades como el cáncer (Walters et al, 2005, pp. 1 - 32)., siendo un agravante de la problemática ambiental su elevada permanencia y baja biodegradabilidad (Barrios, 2015, pp. 1 - 9).

Para tratar los efluentes provenientes de la industria se utilizan diversos métodos tradicionales físicos, químicos, biológicos o combinaciones de ellos (Orjuela & Lizarazo, 2013, pp. 1 - 82). Sin embargo, algunos contaminantes requieren tratamientos especializados denominados avanzados. Los POA son planteados como una alternativa viable para el tratamiento de aguas residuales que contienen contaminantes persistentes y resistencia a los tratamientos convencionales. Los procesos de oxidación avanzada se dividen en fotólisis y fotocátalisis, siendo la fotocátalisis el método más utilizado (Garcés & Peñuela, 2007, p. 1).

(Castro & Durán, 2014, pp. 40 - 50), evaluaron el método de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ y el $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ (foto-fenton), tomando en cuenta el pH, la concentración de peróxido de hidrógeno, la concentración de hierro y la concentración de colorante. Definiendo como valores óptimos de remoción, pH de 2, concentración de hierro de 80 mg/L, concentración H_2O_2 de 3,0 mmol/L y concentración de colorante de 100 mg/L. Dando como resultado promedio un 65% en la disminución de DQO y 77% en la decoloración del agua, siendo más eficiente el método foto-fenton.

(Barrios, 2015, pp. 1 - 9).exponen las principales variantes de tratamientos dados a colorantes, contaminantes emergentes, hidrocarburos, materia orgánica y pigmentos presentes en el agua, de acuerdo a la procedencia de la misma se escoge el tratamiento adecuado con el fin de remover la mayoría de contaminantes. Por ejemplo, métodos como la fotocatalisis, ozonación, ultrasonido o fenton/UV, los cuales presentan alta eficiencia con porcentajes de remoción entre 65% y 98% por lo tanto son viables en materia económica y ambiental.

Con respecto al suministro de radiación, los procesos fotocatalíticos se pueden llevar a cabo en reactores de tres tipos: solares, de fácil construcción y economía; reactores iluminados con luz artificial, que requieren costo posterior; y reactores híbridos, que pueden utilizar tanto la luz solar como artificial (Ceron, 2010, pp. 1 - 100).

Según las investigaciones realizadas por Blanco et al, (2004) (pp. 1 - 24) los reactores fotocatalíticos son los más estudiados de entre los reactores para POA, con 1353 publicaciones, seguidos de los fotoreactores con 653 artículos y los otros reactores, en conjunto, suman 2652 publicaciones. Estos investigadores argumentan que estas tecnologías son altamente estudiadas por ser una alternativa viable y eficiente de bajo costo de diseño.

Gómez (8010) (p. 5) evaluó un reactor ultrasónico “inteligente” y un sonoreactor con potencia de 100 w y frecuencia de variable 20, 40 y 60 kHz. Con concentración inicial de 10,7 mg/L de colorante, llegaron a obtener constantes cinéticas de reacción para el proceso de degradación de $K = 9.415 \cdot 10^{-4}$. Los autores plantean que esta tecnología es eficiente en la remoción de contaminantes debido a su bajo tiempo de retención y costos.

El fotocatalizador más utilizado es el TiO_2 . Por su bajo costo, su alta eficiencia de remoción de contaminantes en rangos amplios de pH y su alta compatibilidad con cualquier sustrato (Carbajo, 2013, pp. 1- 277) es considerado un material modelo para la fotocatálisis y existen numerosas investigaciones que demuestran su total capacidad, por ejemplo el expuesto por Dominguez (2012) (pp. 1 - 163) y Fernandez, (2003) (pp. 1 - 337). Entre las propiedades físico-químicas del TiO_2 se encuentran la, fase cristalina, el área superficial, porosidad, tamaño de partícula (Pey, 2008, pp. 1 - 198). El control y/o modificación de dichas propiedades se hace mediante la selección del método de preparación, así como de la optimización de variables que intervienen en estos. Dentro de los métodos más utilizados para la obtención del TiO_2 teniendo en cuenta el control de las variables que intervienen son: *i*) Micro emulsiones inversas (Solans, 2008, pp. 1 - 17), *ii*) Hidrolisis en medio alcohólico en presencia de KCl, *iii*) peptización en medio ácido (Carbajo, 2013, pp. 1- 277) y *iv*) Solvothermal (Galeano et al, 2013, pp. 81 - 92). La verificación de las propiedades del TiO_2 se desarrolla mediante las fisicoquímica como la difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM), la espectroscopia UV-vis y la adsorción y desorción de nitrógeno (Fernandez, 2003, pp. 1 - 337).

Es amplio el espectro de compuesto degradados por fotocátalisis mediada por TiO_2 . Incluso se ha demostrado su eficiencia en compuestos con baja reactividad química, altamente persistentes y/o recalcitrantes, como los fenoles, los compuestos organoclorados (atrazina, diuron) y los contaminantes emergentes (ibuprofeno, ofloxacina, carbamapexina) (Carbajo, 2013, pp. 1- 277).

Garcés & Peñuela (2007) (p. 1). utilizaron dióxido de titanio (TiO_2) y peróxido de hidrogeno (H_2O_2) como fotocatalizadores para evaluar la remoción de naranja reactivo 84. Donde obtuvieron un 87 % de remoción y 55% de mineralización, la concentración de colorante fue de 340 mg/L y la de los fotocatalizadores de 40 mg/L de TiO_2 y 2,0 ml/L de H_2O_2 .

Marco teórico

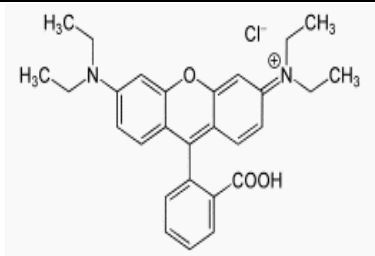
Colorantes.

Rodamina B

La Rodamina B es un colorante tipo azo, de color violeta o rojizo, utilizado principalmente como indicador, tiene reactividad e inflamabilidad nula, por lo general su pureza va de 90% a 100%, este colorante afecta ligeramente la salud, ya sea por la ingesta, inhalación o contacto con la piel y ojos. Aunque no es un reactivo toxico, debe tenerse en cuentas las medidas de seguridad y EPP para la protección de la salud. (Reactivos Meyer, 2007, p. 1), a continuación, se muestra un resumen de características en la tabla 1.

Tabla 1

Características y estructura química de la Rodamina B.

Características		Estructura química
Formula molecular	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$	
Apariencia	Violeta	
Numero CAS	81-88-9	
Peso molecular (g/mol)	479.2	
Densidad	1.31 g/cm ³ (20 °C)	
pH	3 – 4	
Solubilidad	15 g/l	

Nota: Características de la Rodamina B, recuperado de (Reactivos Meyer, 2007, p. 1)

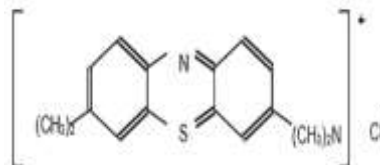
Azul de metileno

El Azul de metileno llamado también azul básico, es un colorante tipo azo, de color principalmente azul oscuro, por sus características químicas es un poco riesgoso para la salud, puede causar irritación en los ojos, irritación de la piel y del tracto respiratorio. Es una sustancia con cero inflamabilidades y reactividad, con temperaturas de fusión de 190°C. la Tabla 2 muestra un resumen de sus características (Comite de bioseguridad INR, 2013, p. 1).

Tabla 2

Características y estructura química del Azul de metileno.

Características	Estructura química
Formula molecular	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Apariencia	Azul Verdoso
Numero CAS	7220-79-3
Peso molecular (g/mol)	373.9
Densidad	1.9 (g/cm ³) a 25°C
pH	3.8
Solubilidad	1.5 g/l



Nota: Características del Azul de metileno, recuperado de (Comité de bioseguridad INR, 2013, p. 1).

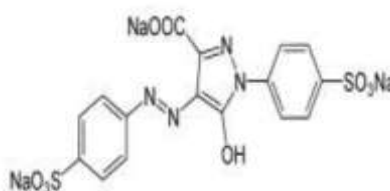
Tartrazina

Es un colorante generalmente amarillo o anaranjado, que tiene nula inflamabilidad y reactividad, es soluble en agua y es usado en el tratado de prendas textiles, puede causar irritación en la piel y ojos, si es inhalado puede causar problemas respiratorios como tos o irritación del tracto respiratorio. A continuación, se muestran el resto de sus características en la tabla 3 (Gilpavas & Gómez, 2014, pp 163 - 174).

Tabla 3

Características y estructura química de la Tartrazina.

Características	Estructura química
Formula molecular	$C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$
Apariencia	Amarillo
Numero CAS	19140
Peso molecular (g/mol)	534,385
Densidad	1,001 g/cm ³
pH	6



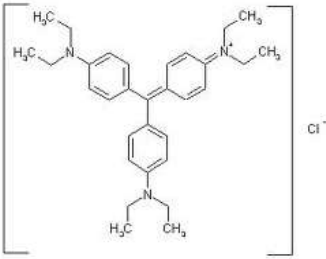
Nota: Características del Azul de la Tartrazina, recuperado de (Gilpavas & Gómez, 2014, pp. 163 - 174).

Verde malaquita

Es un colorante generalmente de color verdoso, soluble en agua, tiene un riesgo bajo la salud, puede causar irritación en los ojos y el tracto respiratorio, es nocivo si es ingerido, su riesgo e inflamabilidad es de 1 y su reactividad es nula. A continuación, se presenta un resumen de características químicas, ver tabla 4 (Comite de bioseguridad, 2013, p. 1).

Tabla 4

Características y estructura química del Verde malaquita.

Características		Estructura química
Formula molecular	$C_{52}H_{54}N_4O_{12}$	
Apariencia	Azul verdoso	
Numero CAS	2437-29-8	
Peso molecular (g/mol)	927.02	
Densidad	1.9 g/cm ³ a 25°C	
pH	3.8	
Solubilidad	1.5 g/l (25°C)	

Nota: Características del verde malaquita, recuperado de (Comité de bioseguridad, 2013, p. 1).

Procesos de oxidación avanzada

La oxidación avanzada constituye el futuro de las tecnologías para el tratamiento de aguas residuales, los (POA) pueden definirse como procesos en los cual se generan peroxiradicales que al entrar en contacto con la luz ultravioleta a cierta longitud de onda, (considerada entre 240 y 700 nm) se promueve el inicio de las reacciones de oxidación, tanto así que se puede llegar a generar reacciones de oxidación en serie que pueden conducir a la mineralización de los compuestos orgánicos presentes en el agua (Garces, 2005, pp 19 - 26).

Las ventajas de los POA son:

- Capacidad profunda para llevar a cabo la mineralización de los contaminantes y oxidación de los compuestos inorgánicos hasta CO_2 e iones (cloruro y nitratos).
- Reactividad con la mayoría de los compuestos orgánicos.
- Descomposición de los reactivos utilizados como oxidantes en productos inocuos.

Los POA se clasifican dependiendo de la fase de reacción (homogéneos y heterogéneos) o dependiendo del método usado para generar radicales hidroxilo (químicos, electroquímicos, fotoquímicos, sonoquímicos o radiolíticos), entre los tratamientos más usados encontramos la fotocatálisis heterogénea, con TiO_2 , tratamiento con ozono, la combinación de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, método fenton foto-fenton o procesos electro-fenton (Castellar & Osorio, 2012, pp. 1 - 98).

Fotocatálisis

Es el proceso mediante el cual se puede presentar adsorción, ya sea directa o indirecta de energía radiante sobre un sólido que no sufre ningún cambio químico, el cual genera reacciones que conllevan a la remoción o destrucción de los contaminantes (Castañeda & Romero, 2014, pp. 1 - 47).

El proceso de fotocatálisis se basa en la transferencia de carga a través de la interfaz entre el semiconductor y la solución acuosa contaminada. En la interfaz de estos dos componentes se da una redistribución, la cual se extiende significativamente en ambos lados. En la fotocatálisis se necesita la presencia de un semiconductor, en el cual la conductividad aumenta con la temperatura, pero esta es menor que en los metales. Uno de los aspectos más relevantes es la generación del par electrón-hueco que es el principio por el cual se fundamenta la fotocatálisis, ya que por este modelo se explica la absorción de los fotones y la distribución de diferentes estados electrónicos en la superficie. Gracias a este fenómeno se

puede dar la degradación de moléculas orgánicas, colorantes y metales como cadmio, níquel, mercurio, cobre, cromo, entre otros (Castañeda & Romero, 2014, pp. 1 - 47).

Para poder llevar a cabo la fotocatalisis es necesario tener los siguientes materiales.

- Luz: solar o generada.
- Sustrato: en este caso será el contaminante.
- Oxidante.
- Fotocatalizador

Factores influyentes en el rendimiento de la fotocatalisis

Entre los factores que afectan la fotocatalisis se encuentran los parámetros extrínsecos o que afectan la velocidad de foto-oxidación, como la distribución espectral e intensidad de la radiación incidente, la concentración y el tipo de oxidante, la concentración y tipo de catalizador, el pH del medio y la temperatura (Carbajo, 2013, pp. 1- 277). Así mismo el tamaño de la partícula juega un papel importante en la actividad fotocatalítica (Castellar & Osorio, 2012, pp. 1 - 98). A continuación, se describen varios de estos factores:

Características y concentración de catalizador

En este punto se debe tener en cuenta el tipo de catalizador, el área superficial, la distribución uniforme de las partículas, la forma de las partículas y la ausencia de porosidad interna y su forma cristalina, la anatasa es la que tiene mejores propiedades fotocatalíticas. Las partículas están conformadas por cristales que en general presentan una variedad de defectos que determinan su reactividad química. (Pavas, 2002, pp. 59 - 64).

pH

Se plantea que el proceso de fotocátalisis tendrá su mayor rendimiento en medios con ($3 \leq \text{pH} \leq 5$). Su importancia recae en que afecta las propiedades superficiales del catalizador haciendo que este floccule y las propiedades químicas de la especie contaminante a degradar. Traduciéndose en la disminución de velocidad de oxidación del mismo (Pavas, 2002, pp. 59 - 64).

Temperatura.

La fotocátalisis no se ve muy afectada por la temperatura esto se debe a que la energía de activación del semiconductor es mucho mayor que la energía de activación térmica. Se considera que el rango óptimo de temperatura para el proceso de fotocátalisis debe ser ($20^{\circ}\text{C} \leq T^{\circ} \leq 80^{\circ}$) (Cabello, 2000, pp. 1 - 328).

Naturaleza y concentración del contaminante.

Este factor es importante debido a que si la concentración del contaminante es baja la velocidad de reacción aumenta, pero si la concentración de contaminante es alta la velocidad de reacción disminuye (Castellar & Osorio, 2012, pp. 1 - 98), debido a que la cinética de pseudo primer orden, que constituye una transición gradual desde un comportamiento de primer orden hacia otro de orden cero conforme se incrementa la concentración de reactivo, es la más común en los procesos fotocatalíticos (Cabello, 2000, pp. 1 - 328).

Descripción de los fotocatalizadores

Los fotocatalizadores que se utilizaron en este trabajo de grado fueron el dióxido de titanio y las cobaltitas. Se debe saber qué tipo de compuesto son y cómo funcionan, a continuación, se explicará detalladamente cada uno de estos.

Dióxido titanio (TiO_2)

El dióxido de titanio es un compuesto químico de fórmula TiO_2 , este compuesto se encuentra principalmente en dos fases, el rutilo y la anatasa, ambos son tetragonales y contienen 6 y 12 átomos respectivamente por celda unitaria. Cada átomo de oxígeno está coordinado con 3 átomos de titanio. En las fases de octaedro TiO_6 está ligeramente distorsionado, con las distancias Ti-O apicales que con las distancias Ti-O ecuatoriales (Tuesta, 2004, pp. 21 - 45).

El dióxido de titanio estequiométrico es especialmente un aislante debido a que tiene un ancho de banda de 3.2 eV. Sin embargo, por razones termodinámicas, su estructura es deficiente en oxígeno, lo cual origina estados localizados cerca de la banda dándole características de semiconductor (Tuesta, 2004, pp. 21 - 45).

El dióxido de titanio tiene una amplia gama de aplicaciones, en campos distintos como, la medicina, microelectrónica, procesos oxidativos avanzados, la industria de pintura, papel etc. (Tuesta, 2004, pp. 21 - 45).

El dióxido de titanio tiene una gran capacidad fotocatalítica, esto se debe a las propiedades semiconductoras explicadas anteriormente, cuando se irradian nano partículas de TiO_2 (40 nm) con fotones de energía igual o mayor a su ancho de banda, es posible promover electrones desde la banda de valencia hasta la de conducción, generando pares electro-hueco en el óxido, los cuales pueden migrar hacia la superficie. Se sabe que sobre la superficie del dióxido de titanio existen radicales hidroxilo absorbidos en la forma $\text{Ti}^{\text{iv}}\text{OH}$, los huecos generados por la radiación oxidan a las especies $\text{Ti}^{\text{iv}}\text{OH}$ formando radicales $\text{Ti}^{\text{iv}}\text{-OH}^\bullet$ que degradan directamente al compuesto orgánico (Tuesta, 2004, pp. 21 - 45). el dióxido de titanio comúnmente cuanta con dos fases, anatasa y rutilo, la anatasa

se encuentra en mayor cantidad que el rutilo y esta relación le confiere una mayor o menor capacidad como fotocatalizador (Tuesta, 2004, pp. 21 - 45).

Cobaltitas ($\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$)

Las cobaltitas son materiales cerámicos a base de cobalto que presentan propiedades eléctricas y magnéticas inusuales, que permiten suponer su utilidad como fotocatalizadores (Han et al, 2015, pp. 17 - 25). No obstante, las cobaltitas han sido utilizadas en fotocatálisis para degradar hidrocarburos, por lo cual se considera como una alternativa en el tratamiento de aguas residuales.

Las cobaltitas se han sintetizado anteriormente utilizando rutas químicas (Gómez et al, 2014, p. 1) exactamente por medio del método del precursor polimérico (Oliveira et al, 2016, pp. 110 - 119), para la síntesis de cobaltita se utilizaron los siguientes precursores solubles, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ y La_2O_3 solubilizado de ácido nítrico. Otro método de obtención de las cobaltitas es a través del método de síntesis de reacción en estado sólido, donde se mezclaron en un mortero de ágata las cantidades estequiométricos de los óxidos Y_2O_3 , La_2O_3 , y BaCO_3 .

Diseño metodológico

Síntesis de la cobaltita.

Materiales y reactivos

Los reactivos utilizados en este trabajo fueron de tipo analítico, se enlistan los siguientes: Dióxido de titanio (P-25), Peróxido de hidrogeno y cobaltitas como fotocatalizadores. Para sintetizar las cobaltitas se utilizaron Nitrato de bario, acetato de cobalto, oxido de lantano, glicina, amonio, etilenglicol y EDTA.

Entre los materiales utilizados están: Planchas de agitación magnética, pipetas, auxiliar de pipeteo, probetas, beakers, matraz aforado, lámparas UV, jeringas y un espectrofotómetro, para medir absorbancia.

Método de síntesis

A continuación, se presenta la estequiometria para la síntesis de 1 g de cobaltita, con base en lantano, EDTA y glicina. Cada uno de los precursores utilizados en la síntesis se pesaron de acuerdo a las relaciones estequiométricas, al mezclarse se utilizaba un solo complejante, EDTA o glicina. Por tanto, se obtuvo cobaltita Lantano – EDTA y cobaltita Lantano- Glicina.

Tabla 5

Estequiometria para la síntesis de cobaltita.

Fórmula estequiometrica del compuesto	LaBaCo ₂ O _{5.5}
Peso molecular (g/mol)	482.0967
Base de síntesis (mg)	1000
Moles	0.0021

Nota: Síntesis de cobaltitas, Fuente propia.

En la tabla 6 se presentan los datos base para la síntesis de cobaltita, cantidad del producto en gramos, peso molecular y los moles obtenidos, a partir de esta base se calcula las cantidades estequiometrias de los componentes pertinentes a la síntesis.

Tabla 6

Cantidades en gramos a usar de los precursores para síntesis de cobaltita.

Nombre	Formula	Peso molecular (g/mol)	Cantidad a usar (g)
Nitrato de bario	$(\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	261.337	0.5421
acetato de cobalto	$(\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$	249.9	1.0367
oxido de lantano	(La_2O_3)	79.96	0.0829
Glicina	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$	75.07	0.3114
EDTA	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	372.24	0.7721

Nota: Síntesis de cobaltitas, Fuente propia.

Para la síntesis de la cobaltita se utilizó el método de precursor polimérico (Gómez et al, 2014) para la preparación de dos cobaltitas: cobaltita de lantano usando EDTA como agente complejante (Lantano-EDTA) y cobaltita de lantano utilizando glicina (Lantano-Glicina).

Inicialmente se solubilizó el La_2O_3 en ácido nítrico se adicionaron las cantidades estequiométricas de los precursores solubles: $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, y posteriormente se adicionaron cantidades de complejante EDTA o glicina, de acuerdo con la relación 2:1 (con respecto a los moles totales de los metales). Luego el pH de cada montaje fue ajustado entre 5 y 6 por adición de NH_4OH gota a gota y calentadas a 90 °C hasta formar una solución homogénea translúcida y violeta. Seguidamente se agregó etilenglicol (EG) de acuerdo con la relación 4:1, con respecto a la concentración de complejante, y se calentó a 120 °C hasta formar geles de color violeta. Luego se secó a 150 °C y se trituro en un mortero de ágata hasta que se redujo a polvo. Dichos polvos se calcinaron en una mufla a 500 °C por 5 horas, y

después a 1000 °C por 15 horas. En la figura 1 se presenta el diagrama de flujo seguido para la obtención de cobaltita (Gómez et al, 2014).

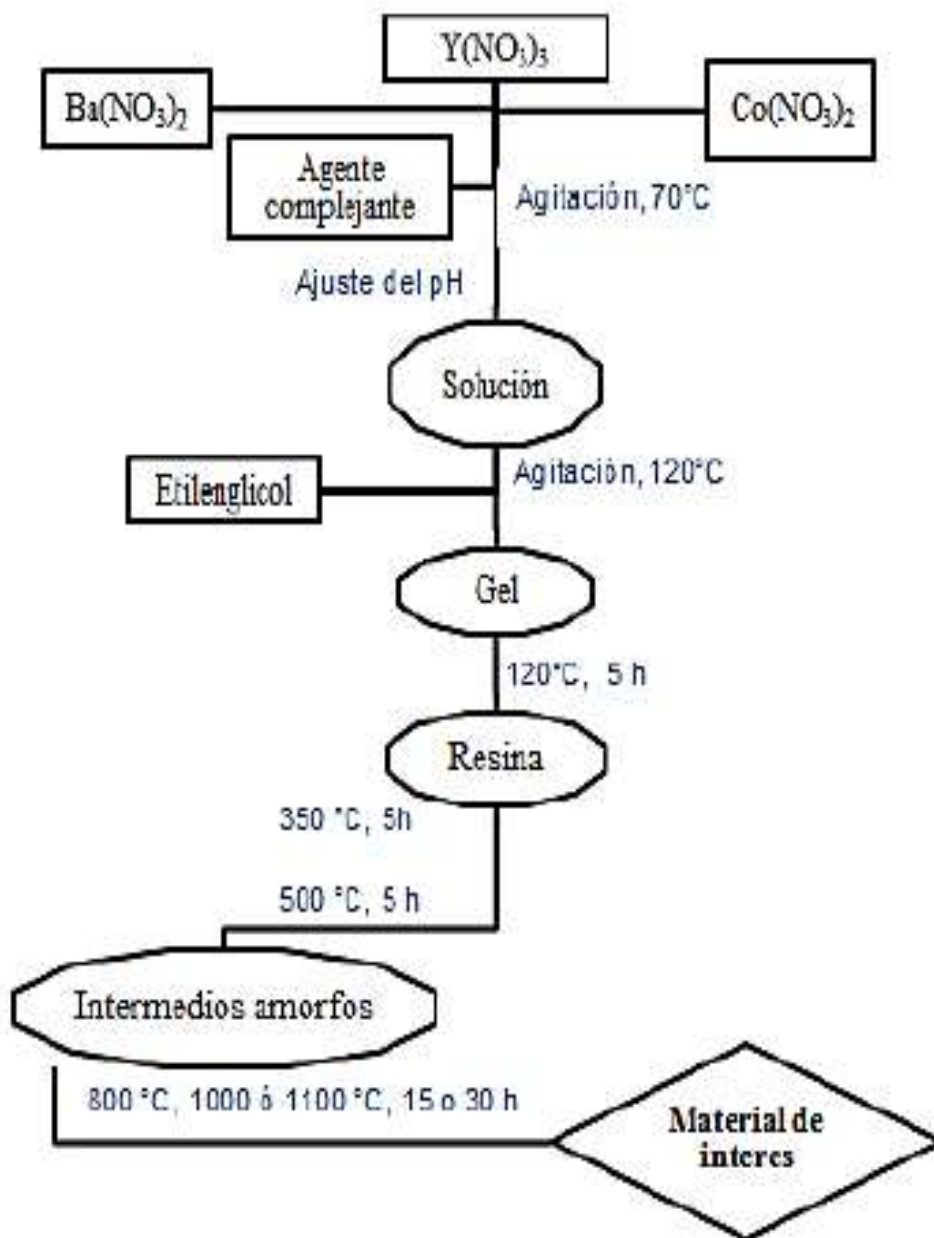


Figura 1. Proceso de síntesis de cobaltita, recuperado de (Gómez et al, 2014, pp. 151 - 157)

Caracterización del material

Las cobaltitas fueron caracterizadas utilizando difracción de rayos X, Adsorción - Desorción de nitrógeno, análisis BET (Brunauer-Eemmet-Teller) y espectroscopia ultravioleta por reflectancia difusa. A continuación, se definen brevemente los métodos y los equipos utilizados.

Difracción de rayos X (DRX).

La caracterización mediante la difracción de rayos X se realizó con un difractómetro siemens D-5000 para polvos (Mendoza et al, 2004, pp. 12 - 16). Este análisis se lleva a cabo para identificar las propiedades estructurales y verificar la fase cristalina de las cobaltitas, el proceso consiste en analizar la disposición ordenada de los átomos mediante la relación de la radiación electromagnética para producir efectos de interferencia entre estructuras comparables en tamaño a la longitud de onda de radiación.

Los rayos X se producen corrientemente por bombardeo de un anticátodo con un haz de electrones de alto voltaje, esto se efectúa dentro de un tubo de vacío, los rayos X salen al exterior a través de una ventana de berilio en forma de rayo bien delimitado (Billmeyer, 2004, p. 125).

Método BET (Adsorción y Desorción de nitrógeno).

La caracterización tetural de las cobaltitas se adelantó mediante de la determinación de las isothermas de Adsorción y Desorción de nitrógeno utilizando el equipo ASAP 2020 micrométrics, se utilizó el método BET Para determinar el área superficial específica de las partículas de cobaltita.

En el método descrito anteriormente se utiliza la adsorción de nitrógeno, para presentar un análisis de estas características se debe tener en cuenta el tipo de isoterma que se presenta, por lo cual se muestra a continuación la clasificación de las isotermas de adsorción.

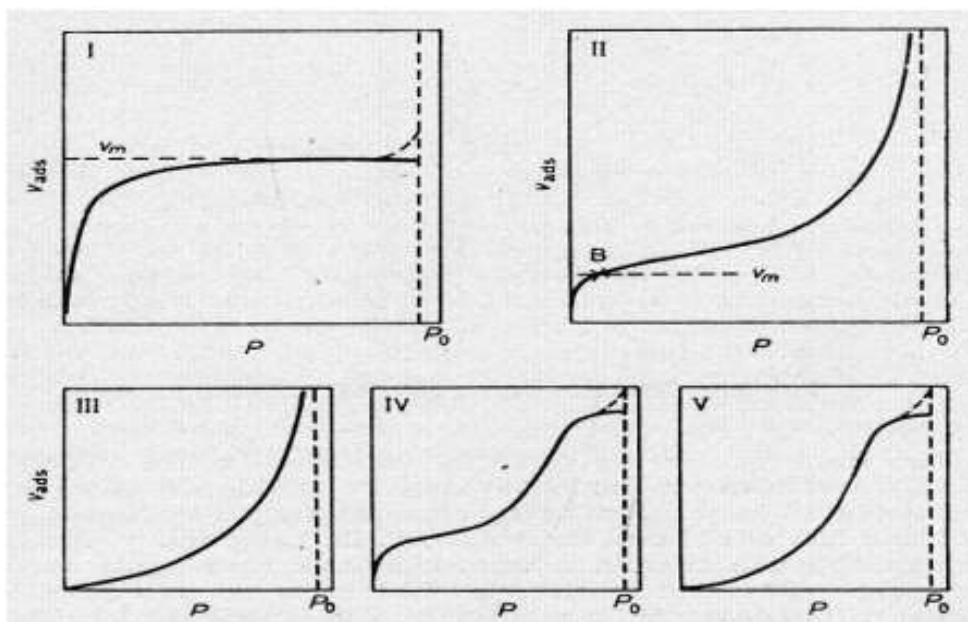


Figura 2. Clasificación de las isotermas de adsorción, recuperado de (Viades, 2013, pp. 1 - 17).

Tipo 1: La presentan por lo general los procesos de quimisorción, típico de sólidos con estructura porosa muy fina (Viades, 2013, pp. 1 - 17).

Tipo 2: Es el tipo de isoterma típica que presentan los procesos de absorción física en sólidos no porosos o con microporos, el adsorbato cubre al adsorbente hasta que se forma una monocapa y el proceso continúa con adsorción de multicapas (Viades, 2013, pp. 1 - 17).

Tipo 3: isoterma característica de los sistemas con fuerzas de adsorción en la monocapa relativamente pequeñas (Viades, 2013, pp. 1 - 17).

Tipo 4: Isoterma característica de sólidos hidrófilos microporosos, dejan de crecer al tender a P_0 y el volumen total de los poros determina el límite de absorción (Viades, 2013, pp. 1 - 17).

Tipo 5: Típica de un absorbente rugoso, parecida al tipo 3, su comportamiento inicial consiste en formar multicapas hasta llegar a un espesor máximo de multicapa (Viades, 2013, pp. 1 - 17).

Espectroscopia ultravioleta por reflectancia difusa.

Este método se utilizó para caracterizar las propiedades ópticas de las cobaltitas, el equipo utilizado fue el espectrofotómetro Varian Cary 100 con esfera de integración, esta técnica permite observar transiciones entre estados electrónicos al irradiar la muestra con radiación UV-Vis (200 – 800 nm); las energías son del orden de 1 – 25 eV, rango en el que se producen efectos sobre los electrones de enlace (Portela, 2008, pp. 1 - 201).

Evaluación del fotocatalizador

Para la evaluación de los fotocatalizadores se utilizó un montaje de reacción conformado por un sistema de iluminación con lámparas UV, toma de muestras, recubrimiento reflectivo y un agitador magnético. El sistema de iluminación fue hecho en icopor y en forma cuadrada con 5 lámparas de luz UV en su interior, ubicadas de forma estratégica para garantizar una adecuada dispersión de la iluminación. Este también tuvo una adaptación para la entrada de las conexiones eléctricas y para la toma de muestras.

Las pruebas experimentales para evaluar la efectividad de los fotocatalizadores para la remoción de los contaminantes se realizaron siguiendo el diseño metodológico mostrado en la tabla 7. Se prepararon un total de 26 muestras, con 4 tipos diferentes de colorantes (Rodamina B, Tartrazina, Azul de metileno, y Verde malaquita) con concentraciones iniciales de

colorantes de 20 mg/l; dos tipos de catalizadores heterogéneos ($\text{LaBaCo}_2\text{O}_5$, y TiO_2), con concentración de 50 o 100 mg/L y un catalizador homogéneo H_2O_2 con concentraciones de 4 ml/L. Estas concentraciones fueron definidas según metodologías planteadas en otros experimentos, que obtienen resultados eficientes en la remoción de colorantes al consultar la literatura (Castro & Durán, 2014, pp. 40 - 50).

Los ensayos se realizaron en batch o lotes, manteniendo fija la concentración del colorante (Ver tabla 7). En todos los ensayos las concentraciones de los contaminantes fueron monitoreadas desde una hora para garantizar un tiempo de contacto adecuado entre el colorante y el fotocatalizador para reducir los efectos de adsorción, hasta 24 horas, máximo para mineralizar todo el contaminante y no exceder en gastos energéticos ya que cada catalizador trabaja a una longitud de onda específica y esto influye en el tiempo de degradación (Castañeda & Romero, 2014, pp. 1 - 47).

Adicionalmente, se realizaron pruebas de control utilizando solo el colorante y la irradiación de la luz solar UV para verificar la capacidad de la degradación generada solo por el efecto de la luz.

Tabla 7

Diseño metodológico para evaluar el fotocatalizador.

Ensayo	Fotocatalizador	Colorante	Concentración del fotocatalizador (mg/L)	Concentración del colorante (mg/L)
1	H ₂ O ₂ /UV	Rodamina B	4*	20
2		Tartrazina		
3		Verde malaquita		
4		Azul de metileno		
5		Rodamina B		
6		Tartrazina		
7		Verde malaquita		
8		Azul de metileno		
9	TiO ₂ /UV	Rodamina B	50	
10		Tartrazina		
11		Verde malaquita		
12		Azul de metileno		
13		Rodamina B		
14		Tartrazina		
15		Verde malaquita		
16		Azul de metileno		
17	TiO ₂ /Luz solar	Rodamina B	100	
18		Tartrazina		
19		Verde malaquita		
20		Azul de metileno		
21		Rodamina B		
22		Verde malaquita		
23		Rodamina B		
24		Verde malaquita		
25	Cobaltita	Verde malaquita	100	
26	Lantano-EDTA	Rodamina B	100	
27	Cobaltita	Verde malaquita	100	
28	Lantano-Glicina	Rodamina B	100	
29	Cobaltita	Verde malaquita	100	
30	Lantano-Glicina	Rodamina B	100	

Nota: *La concentración de H₂O₂ se expresa en ml/L, Fuente propia.

Resultados y discusión

Caracterización de las cobaltitas

Caracterización estructural

En la figura 3 se muestran los resultados obtenidos en el análisis DRX de las cobaltitas Lantano-Glicina y Lantano-EDTA respectivamente, este análisis muestra las propiedades estructurales de los materiales obtenidos. Así mismo en la figura 4 se presenta el registro cristalográfico utilizado por (Gómez et al, 2014, p. 1) para desarrollar la indexación de la cobaltita.

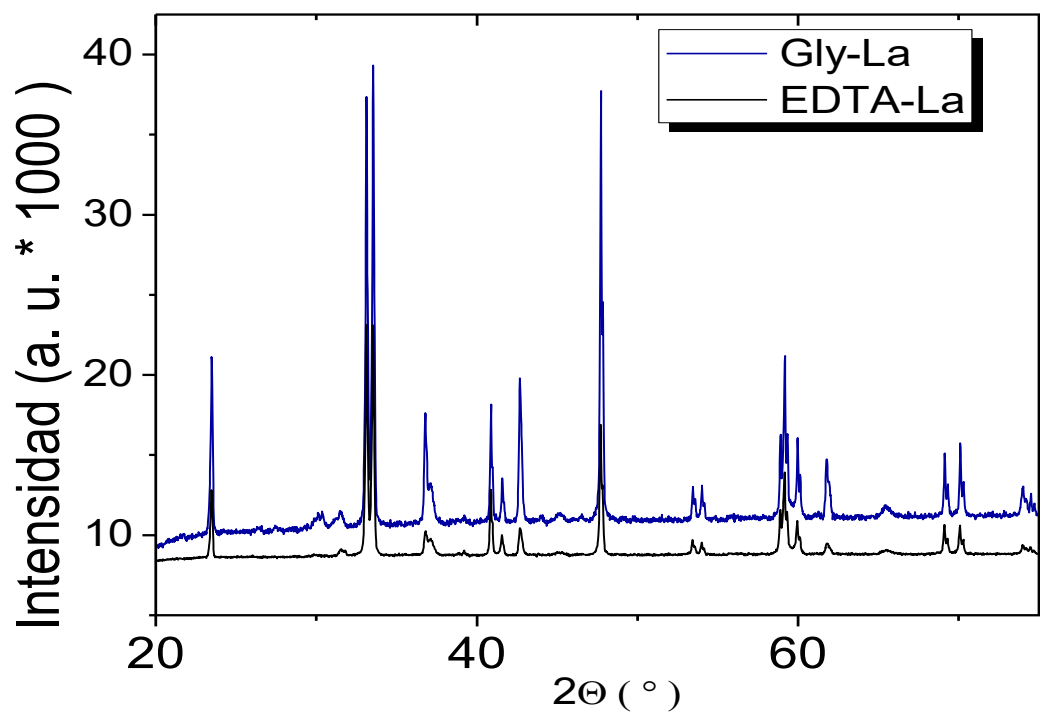


Figura 3. Difractograma de la cobaltita Lantano-Glicina y Lantano-EDTA, Fuente propia

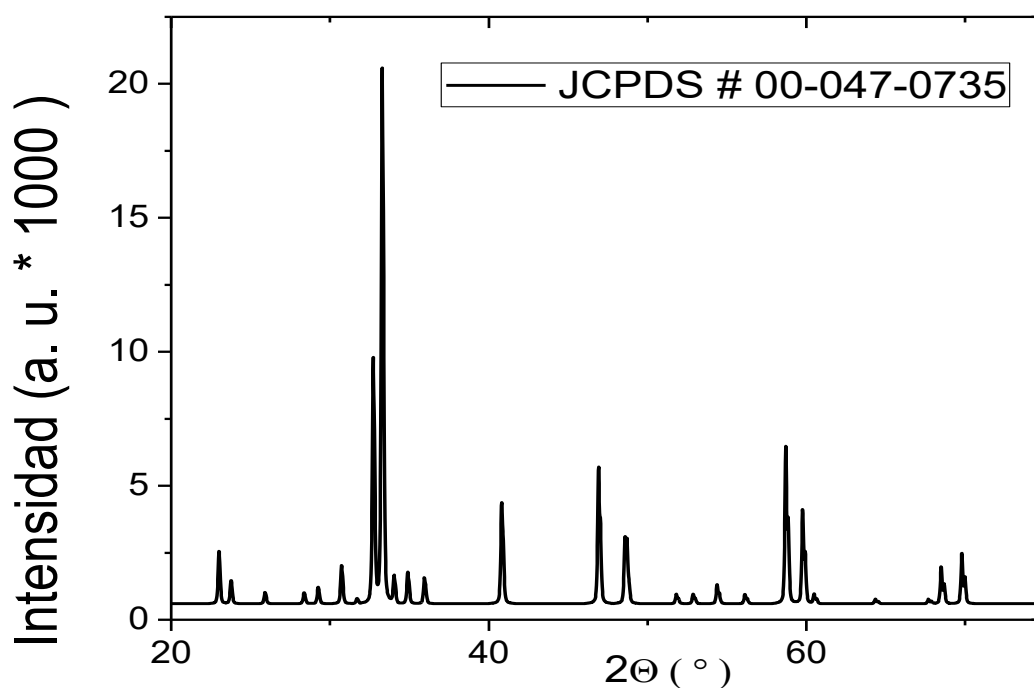


Figura 4. DRX de referencia de cobaltita a base de lantano ($\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5.5}$), recuperado de (Gómez et al, 2014).

En la tabla 8 se presentan los picos de mayor intensidad, organizados por ángulo de difracción, tanto para los catalizadores sintetizados, Lantano-EDTA y Lantano-Glicina, como para el material de referencia JCPDS # 00-047-0735. Se observa que los picos principales corresponden al material de interés según el registro JCPDS # 00-047-0735; demostrando su obtención por ambas variantes del método de síntesis. Aunque con menor cristalinidad, según la baja intensidad y definición de los picos. Se observa que hay concordancia en los picos a 23, 33, 41, 43, 47, 59, 60, 62 y 70°. Sin embargo, no todos los picos coinciden exactamente, debido al menor grado de cristalinidad.

Tabla 8

Comparación de la ubicación (2 θ) de los principales picos de difracción de las cobaltitas sintetizadas.

Referencia	Lantano – Glicina	Lantano – EDTA
23	23	23
28	33	33
31	34	34
32	37	37
33	41	41
41	43	43
47	47	47
49	59	59
59	60	60
60	62	62
70	70	70
78	79	79

Nota: Resultados DRX, fuente propia.

Adsorción y desorción de nitrógeno

La porosidad de soporte de los reactivos es la que determina la capacidad para que estos accedan a los lugares catalíticamente activos, todo material solido cuenta con porosidad, esta característica puede depender del tamaño y forma de sus cristales, así como del grado de compactación u orden del material. Se deben tener en cuenta la velocidad con la que se dan los procesos de recombinación de pares electrón-hueco y el área de la fotocatalisis para producir la transferencia electrónica en la interface con el sólido. Es indispensable que haya tenido lugar la adsorción de los reactivos sobre la superficie del material cuando se da la fotoactivación, por lo cual la actividad fotocatalítica de un material está definido por sus propiedades texturales. Teniendo en cuenta lo anterior, se realizan estudios de las propiedades texturales de los fotocatalizadores (Adan, 2008, pp. 1 - 264).

De En las figuras 5 y 6 se presentan las isotermas de adsorción – desorción de nitrógeno, obtenidas para las cobaltitas Lantano-Glicina, Lantano-EDTA, mientras que en la figura 7 se presenta la isoterma del material de referencia

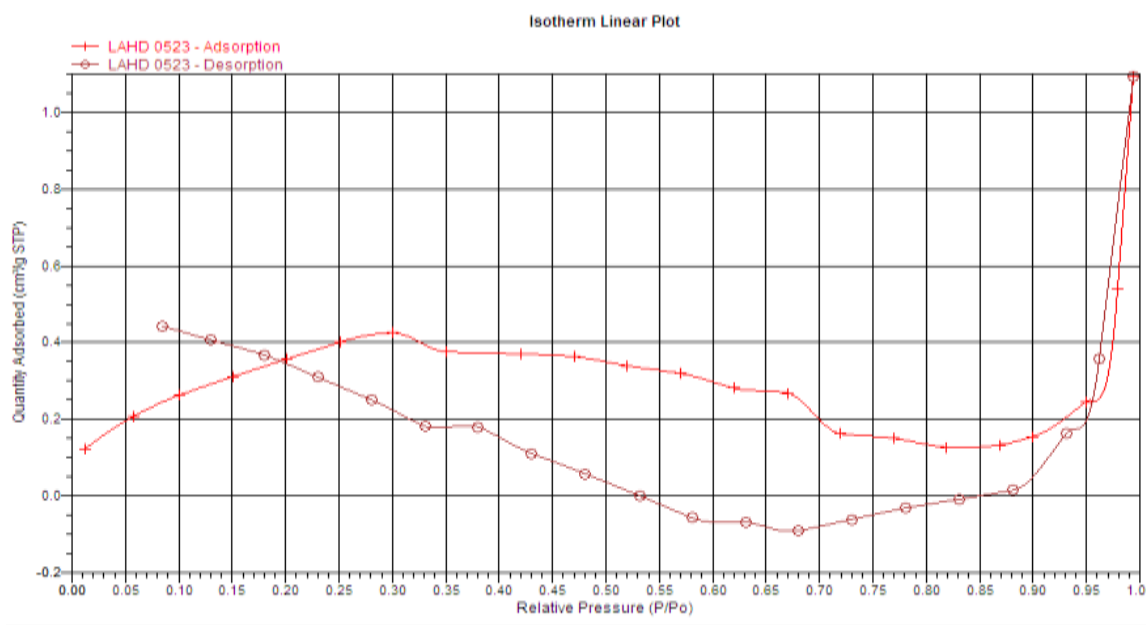


Figura 5. Resultados Adsorción/Desorción de N₂ para Lantano-EDTA, Fuente propia.

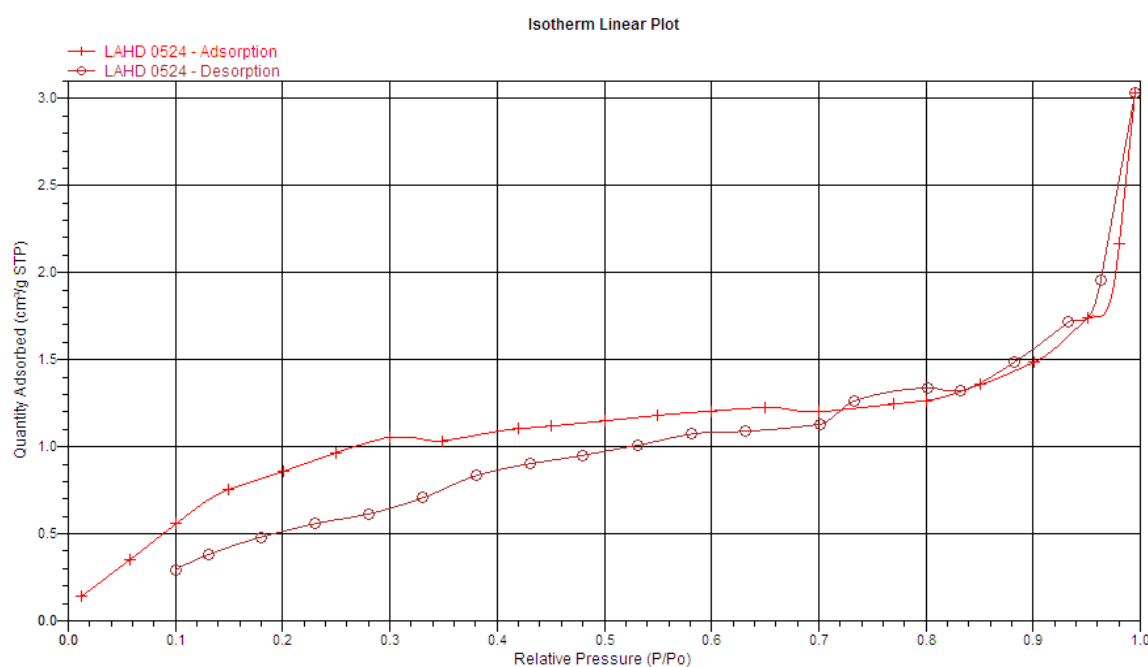


Figura 6. Resultados Adsorción/Desorción de N₂ para Lantano-Glicina, fuente propia.

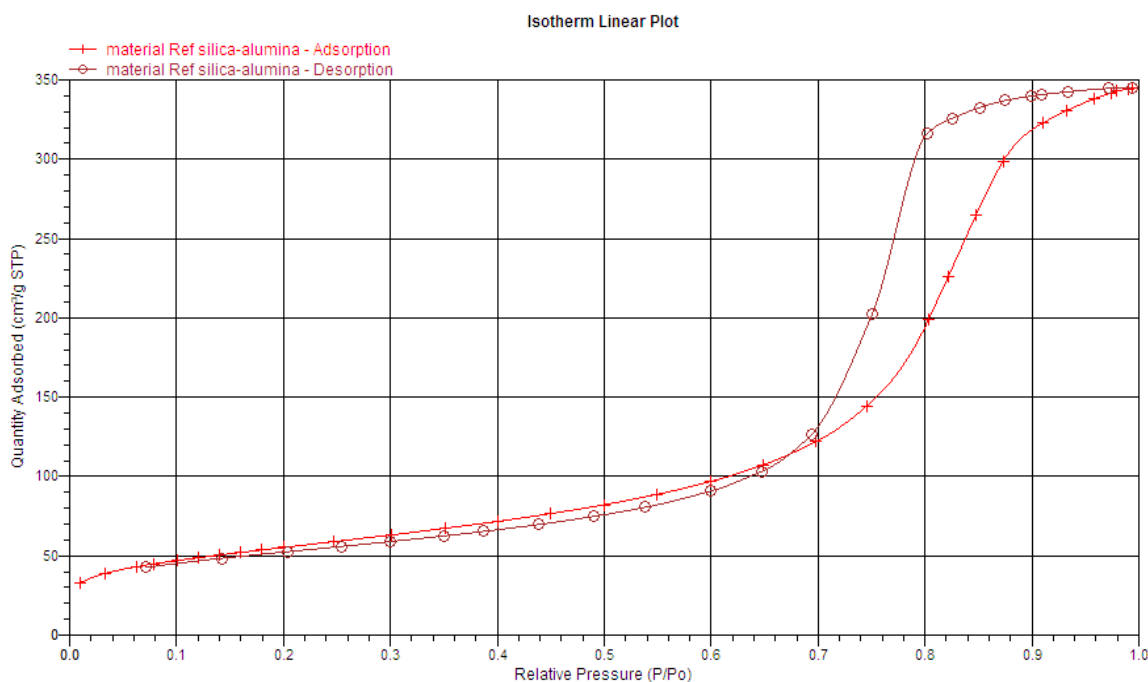


Figura 7. Material de referencia, Fuente propia.

Como se puede observar en la figura 5 y 6 los resultados obtenidos para la adsorción y desorción de los materiales, la cobaltita Lantano-Glicina es la que más se asemeja a la forma de la isoterma de adsorción del material de referencia, por otro lado, la cobaltita Lantano-EDTA tiene una mayor diferencia con el material de referencia. Al comparar las isotermas como los tipos expuestos en la figura 2 (ver literal 8.2.2.), se puede observar que son más parecidas a las isotermas de tipo IV, entre los modelos existentes. Este tipo de isoterma es típico de materiales mesoporosos, que son adsorbentes (Cruz, 2007, p. 167) y se encuentran normalmente en óxidos inorgánicos u otros sólidos porosos con tamaños medios de poros en el rango de 20-500 angstrom, lo cual se comprueba siendo aproximadamente 68 y 48 angstrom el tamaño de poro para las cobaltitas Lantano-EDTA y Lantano-Glicina respectivamente (Adan, 2008, pp. 1 - 264). De la misma manera cabe resaltar que en los resultados del análisis BET se observa que se presenta el fenómeno,

llamado histéresis. El ciclo de histéresis se puede clasificar de dos maneras, H1 y H2, el tipo H1 es característico de materiales con estrecha distribución en el tamaño de sus poros y de forma tubular. El tipo H2 es característico de materiales mesoporosos formados por partículas en forma de esferas que resalta por presentar una meseta a presiones altas y una rama de desorción de pendiente más elevada que la de adsorción (Adan, 2008, pp. 1 - 264). Se puede notar claramente que los ciclos de histéresis para Lantano-EDTA y Lantano-Glicina son de tipo H2, ya que presentan las características tanto texturales del material como las características graficas (ver figura 5) descritas para este tipo de histéresis.

Por otra parte, la tabla 9 muestra los resultados obtenidos área superficial y tamaño de poro para las cobaltitas Lantano-Glicina y Lantano-EDTA. Al igual que valores de referencia tomados de la literatura, se observa que las cobaltitas sintetizadas presentan menor volumen de poro, con valores de $-0,000362 \text{ cm}^2/\text{g}$ (Lantano-EDTA) y $-0.001364 \text{ cm}^2/\text{g}$ (Lantano-Glicina) y área superficial de $1.17 \text{ m}^2/\text{g}$ (Lantano-EDTA) y $3,36 \text{ m}^2/\text{g}$ (Lantano-Glicina), que los demás materiales analizados. Sin embargo, presentan un tamaño de poro mayor, de $68,12 \text{ Å}$ (Lantano-EDTA) y 48.32 Å (Lantano-Glicina).

El TiO_2 P-25, cuenta con un área superficial de $50 \text{ m}^2/\text{g}$, comparándolo con las cobaltitas hay una notable diferencia, de acuerdo a (Adan, 2008, pp. 1 - 264). entre mayor sea el área superficial de un material su actividad fotocatalítica aumenta. Por ejemplo, el $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, cuenta con un área superficial de $344 \text{ m}^2/\text{g}$ (ver tabla 9), por lo cual será mejor fotocatalizador.

Se hace necesario buscar la forma de obtener cobaltitas con mayor área superficial y menor tamaño de poro; ya que un buen fotocatalizador debe cumplir con estas características (Adan, 2008, pp. 1 - 264). Los resultados en la tabla 9, permiten suponer que el TiO_2 (P-25) tiene

mejores propiedades texturales que la cobaltita, suponiendo un mejor comportamiento como fotocatalizador. Sin embargo, el desarrollo de esas propiedades, debe requerir un esfuerzo mayor en síntesis de materiales para poder llegar a un producto altamente comercializado.

Tabla 9

Propiedades texturales de los catalizadores.

Material	Área superficial (m ² /g)	Tamaño de poro (Å)	Referencia
Lantano-EDTA	1.1740	68.121	AUTOR
Lantano-Glicina	3.3657	48.382	AUTOR
Fe/TiO ₂ /SiO ₂	350	14.21	(Orozco, S et al, 2010, pp.1 -10)
TiO ₂ /SiO ₂	344	14.17	(Orozco, S et al, 2010, pp.1 -10)
Fe/SiO ₂	315	14.22	(Orozco, S et al, 2010, pp.1 -10)
TiO ₂ dopado con nitrógeno	17.309	6.2	(Mejia Perez, 2014. pp. 1 - 113)
TiO ₂ P-25	50	-----	(Navarro, 2015, pp. 1 - 126)

Nota: Propiedades de los materiales usados como catalizadores, fuente propia.

Espectroscopia ultravioleta por reflectancia difusa

A continuación, se presentan los resultados de la caracterización por espectroscopia de reflectancia difusa UV/VIS realizado con las muestras de cobaltitas. En la figura 8 se presentan los resultados obtenidos de las propiedades ópticas para las cobaltitas obtenidos de la espectroscopia visible por reflectancia difusa, a partir de estos se realizó la conversión de longitud de onda (nm) a electrón volteos (eV) utilizando la ecuación de Planck (ver anexo A) con el fin de expresar los resultados en función de Kuvelka-Munk, representado en la figura 8. A partir de dicho análisis se calculó el GAP de energía para las cobaltitas presentado en la tabla 10.

La teoría de Kuvelka-Munk consiste en relacionar las medidas de reflectancia con las de absorbancia o transmitancia, la función de Kuvelka-Munk $F(R)$, responde a esta ecuación (Pérez Conde, 1996):

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{\varepsilon C}{S}$$

Donde R es la reflectancia, C la concentración de analito, ε es el coeficiente de absortividad molar y S el coeficiente de dispersión. Esta ecuación demuestra una relación lineal entre concentración y $F(R)$, pero para que se cumpla se debe cumplir las siguientes premisas (Pérez, 1996, p. 1).

- Coeficiente de dispersión constante al variar la longitud de onda.
- Muestra poco absorbente.
- La contribución de la reflectancia especular debe ser mínima.
- La capa dispersaría debe tener un espesor infinito ($>1 - 3$ mm).

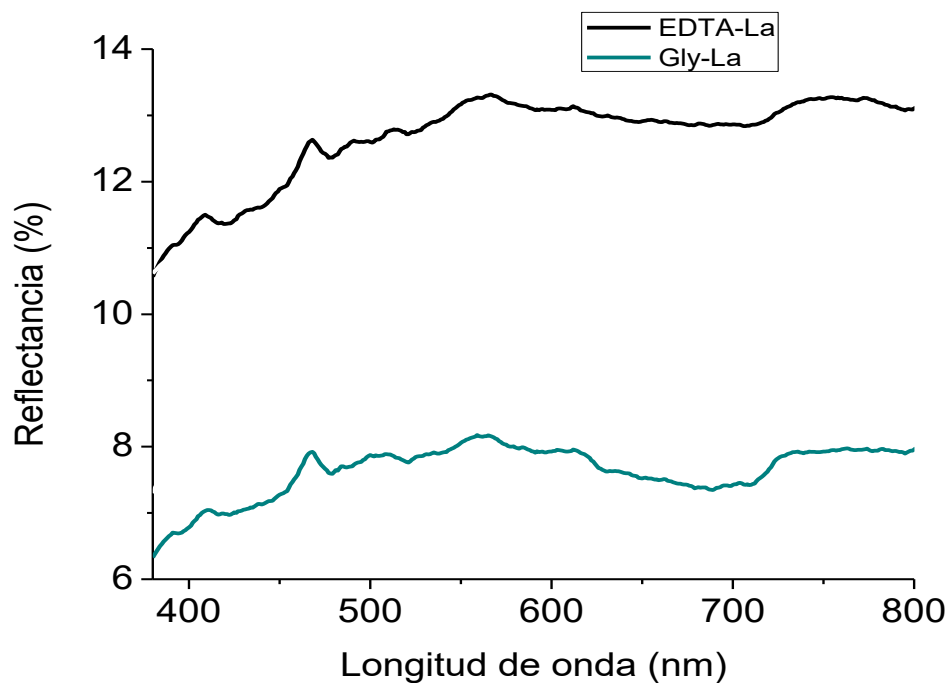


Figura 8. Espectros de reflectancia difusa Lantano-EDTA y Lantano-Glicina, fuente propia.

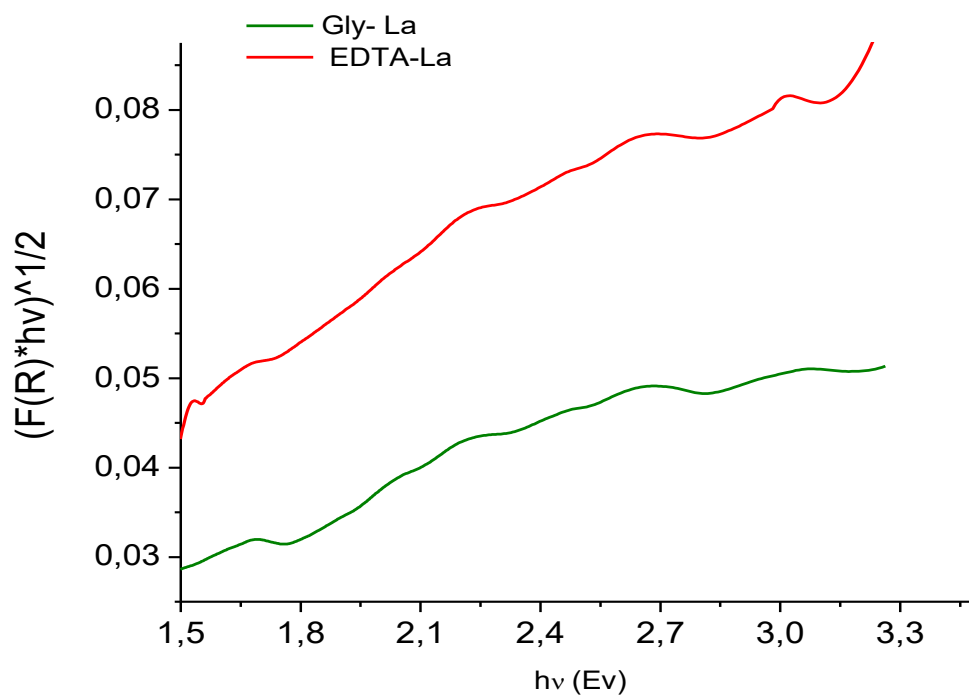


Figura 9. Espectros en función de Kuvelka-Munk, Fuente propia.

En la tabla presentada a continuación se muestra el resultado para el ancho de banda de Gap de las cobaltitas Lantano – EDTA y Lantano – Glicina. A partir del cálculo de banda de Gap y el resultado obtenido para los fotocatalizadores, se deduce la longitud de onda en la cual son activos, los materiales que tienen una longitud de onda menor a 400 nm están por debajo del espectro visible, por lo tanto, según el resultado obtenido para el TiO_2 que fue de 344 nm se afirma que este trabaja en el espectro ultravioleta. Las cobaltitas trabajan a una longitud de onda de 608 y 484 nm como se muestra en la tabla 10, estas presentaron funcionalidad al trabajar con luz solar, pero al utilizar luz ultravioleta generada por las lámparas no presentaron ningún cambio, de esta manera se comprueba estas trabajan en el espectro visible lo que se deduce a partir del gap de energía obtenido. El gap de energía también indica que tan buen semiconductor es un material, en este caso, las cobaltitas son mejores semiconductores ya que su energía de gap es menor que el dióxido de titanio.

Tabla 10

Estimación de la Banda prohibida (Gap)de los fotocatalizadores

Material	Energía de Banda gap (Ev)	Longitud de onda asociada (nm)	Ref.
Lantano-EDTA	2,04	608	Autor
Lantano-Glicina	2,56	484	Autor
TiO_2 (P-25)	3.6	344	(Navarro, 2015, pp. 1 - 126)

Nota: Calculo de banda de GAP para las cobaltitas, fuente propia.

Determinación de absorción máxima de los colorantes

A continuación, en la figura 10 se presentan los valores de longitud de onda a los cuales se presentaron los máximos valores de absorbancia, en la tabla 10 se presenta el resumen de resultados y los valores reportados por la literatura, donde observamos el valor exacto de

absorbancia obtenido por colorante, donde se observa que los valores experimentales coinciden con la literatura con un pequeño margen de error, por lo cual se puede afirmar que se trabajó con las condiciones óptimas de absorción para este proyecto.

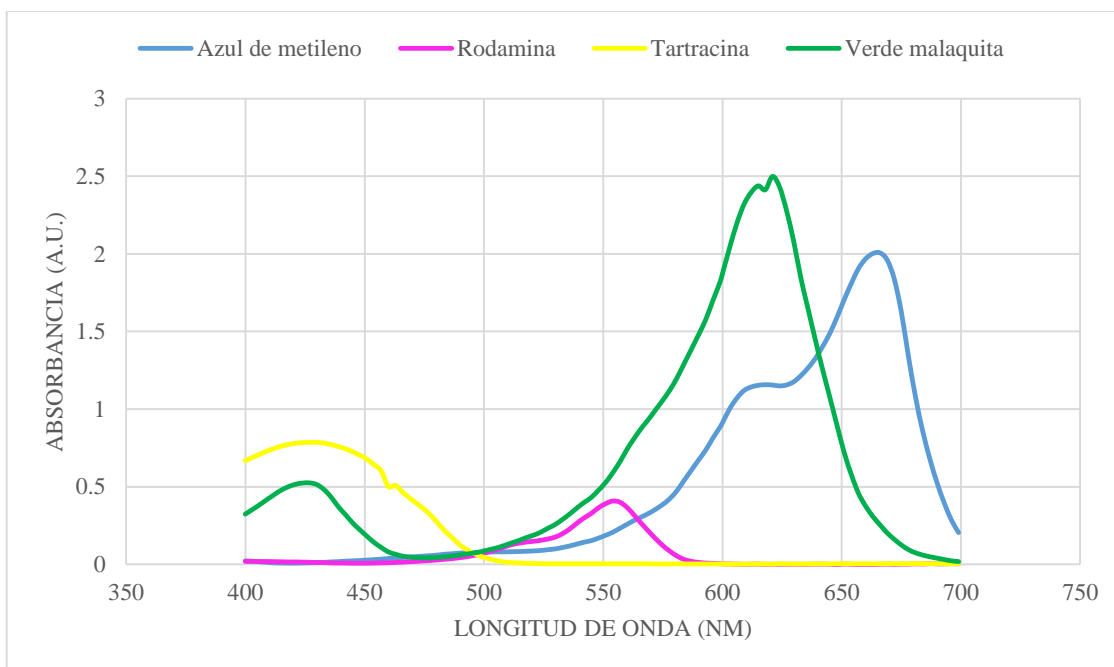


Figura 10. Espectros de máxima absorbancia para cada colorante, fuente propia.

Tabla 11

Longitudes de onda para análisis de colorantes, experimentales y literarias.

Colorante	Absorción experimental (nm)	Absorción (literatura) (nm)	Referencia
Rodamina B	557	552	(Baicue, 2015, pp. 1 - 123)
Tartrazina	430	430	(Gilpavas & Gómez-garcía, 2014, pp. 163 - 174)
Verde malaquita	618	617	(Baicue, 2015, pp. 1 - 123)
Azul de metileno	663	664	(Baicue, 2015, pp. 1 - 123)

Nota: Análisis de longitudes de onda de los colorantes utilizados, fuente propia.

En la figura 11 se presentan las curvas de calibración realizadas para cada colorante a partir de concentraciones conocidas, son utilizadas para determinar las concentraciones de colorante en el tiempo de análisis de degradación.

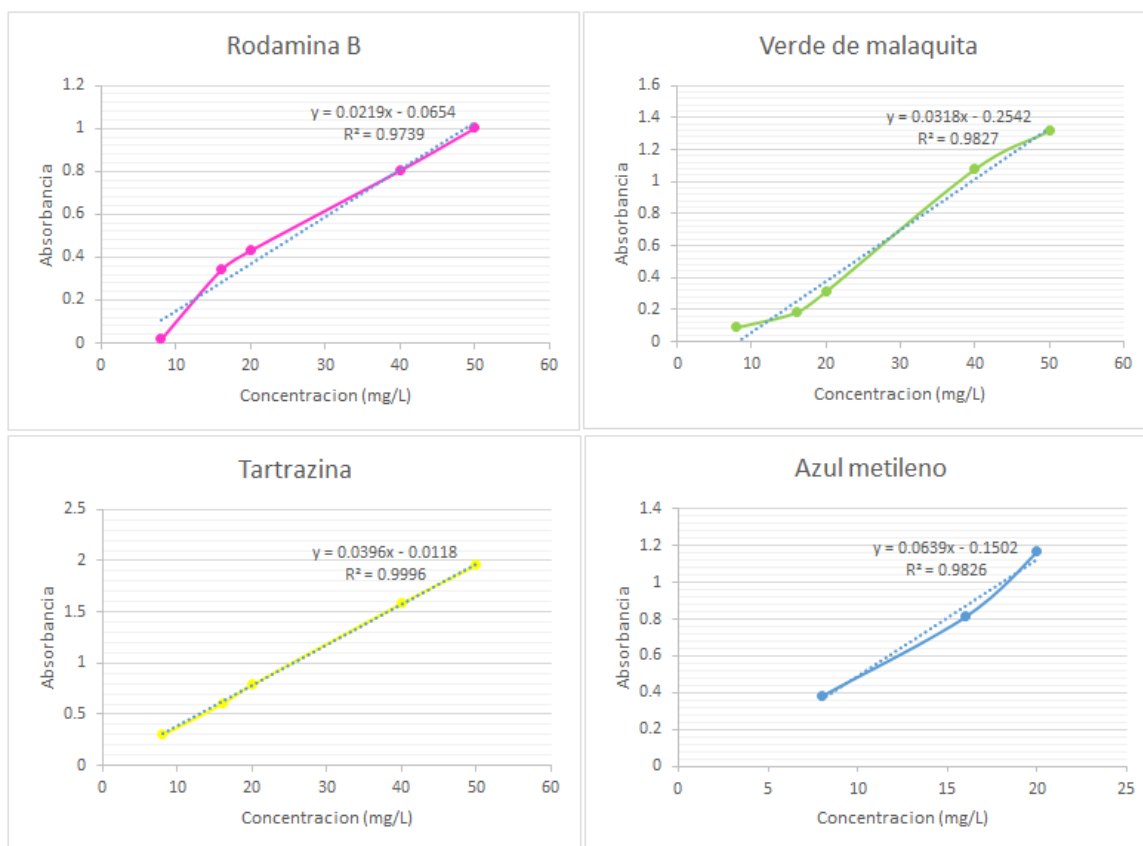


Figura 11. Curva de calibración por cada colorante analizado, fuente propia.

Los datos obtenidos para los colorantes en cada curva de calibración cumplen con los requisitos de linealidad entre la concentración y la absorbancia, tal como lo plantea la ley de Lamber-Beer, en la que se basa el método de análisis espectrofotométrico. Una manera de comprobar si los datos son coherentes, es que deben cumplir la linealidad, expresada en el coeficiente R^2 , entre más cercano este a 1 lo cual genera confiabilidad en el cálculo de concentraciones desconocidas a partir de dichas curvas de calibración, Este modelo se basa en el estudio de mínimos cuadrados en la ecuación de la recta.

Tabla 12

Resultados del coeficiente R^2 de cada colorante.

Colorante	R^2
Rodamina B	0.9739
Verde malaquita	0.9827
Tartrazina	0.9996
Azul de metileno	0.9826

Nota: Cálculo de banda de GAP para las cobaltitas, fuente propia.

Degradación oxidativa de colorantes utilizando H_2O_2 , TiO_2 y cobaltitas

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en la degradación de colorantes usando los distintos fotocatalizadores mencionados (figuras 12, 13, 14 y 15), donde la concentración inicial de colorante fue 20 mg/ concentración de fotocatalizador de 2 ml/l de H_2O_2 y dos concentraciones de TiO_2 de 50 y 100 mg/L, luz para promover el proceso de fotocatálisis (solar y generada con lámparas) y un tiempo máximo de evaluación de 24 horas.

En las figuras 12 y 13 se muestran los resultados en la degradación de Tartrazina y Azul de metileno respectivamente, utilizando TiO_2 y H_2O_2 según las condiciones mencionadas anteriormente. Se puede ver notablemente que el TiO_2 es el que tiene mayor degradación en comparación con el H_2O_2 (ver tabla 13).

La evaluación del TiO_2 se llevó a cabo utilizando luz solar y luz generada como se menciona anteriormente, si se comparan los ensayos realizados con luz solar y luz generada, utilizando las mismas condiciones tanto en tiempo, concentración de catalizador y colorante, se puede notar que la luz solar promueve de manera más rápida el proceso de fotocatálisis, en la tabla 14 se muestran los porcentajes de remoción obtenidos en un tiempo de 90 minutos donde el ensayo llevado a cabo con luz solar tiene el doble de remoción que el obtenido utilizando luz generada con lámparas. Dejando fijas las demás variables y solo cambiando el

tipo de luz utilizada se demuestra que la luz solar siempre será la fuente de energía optima en este proceso.

De acuerdo con las concentraciones utilizadas de TiO_2 se puede decir que se establecieron basados en la literatura, notando que ambas tienen resultados parecidos en la remoción, por lo cual la concentración óptima está en el rango de las concentraciones utilizadas.

Según el trabajo presentado por Castrillon & Osorio (2016) (pp. 1 – 7). utilizaron perovskita y TiO_2 como fotocatalizadores, la concentración de colorante fue de 4 mg/L y la del catalizador $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}.\text{NiO}$ fue de 5 mg/L (0.05%) que obtuvo una remoción cercana al 75% y el TiO_2 fue de 63.82% en un tiempo de 125 minutos, donde el sistema fue iluminado por lámparas UV. Si se compara con los resultados obtenidos en este trabajo se puede notar que en un tiempo de 120 minutos se tuvo una remoción cercana al 40%, no obstante, se debe decir que las condiciones de evaluación usadas por Castrillon & Osorio (2016) (pp. 1 – 7). son notablemente diferentes a las de este trabajo, que estableció una concentración de colorante de 20 mg/L, la concentración del catalizador que fue de 100 y 50 mg/L. por lo tanto no se puede saber si se obtuvieron mejores resultados que Castrillon & Osorio (2016) (pp. 1 – 7). pero sí se puede afirmar que el TiO_2 es un buen material fotocatalizador.

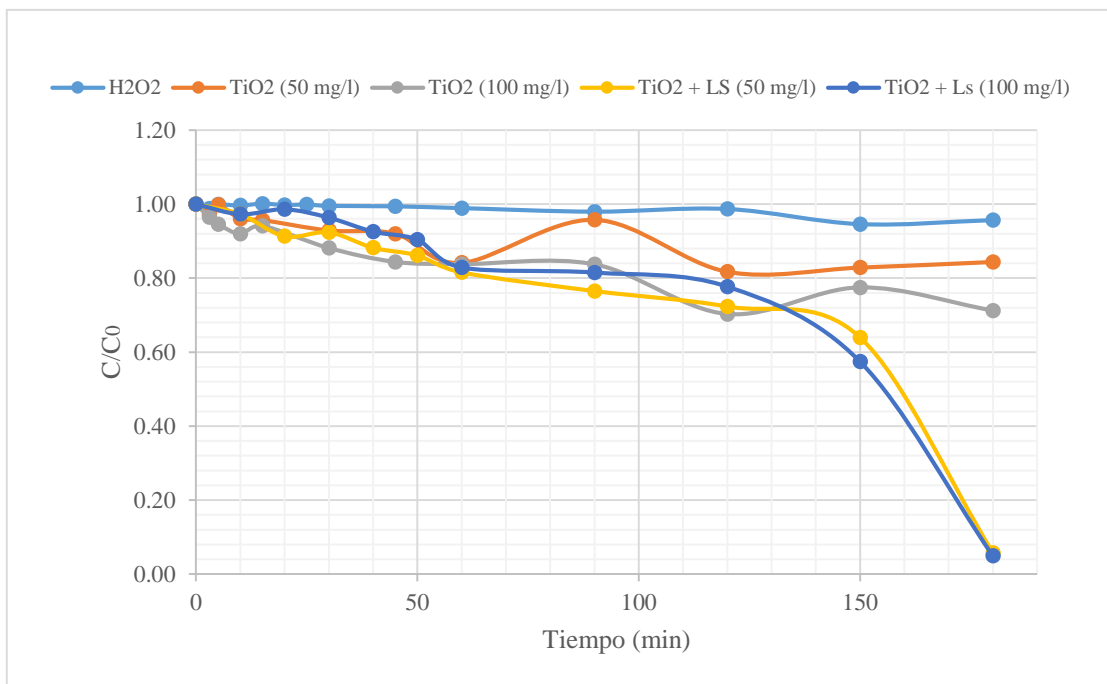


Figura 12. Degradación de Tartrazina, fuente propia.

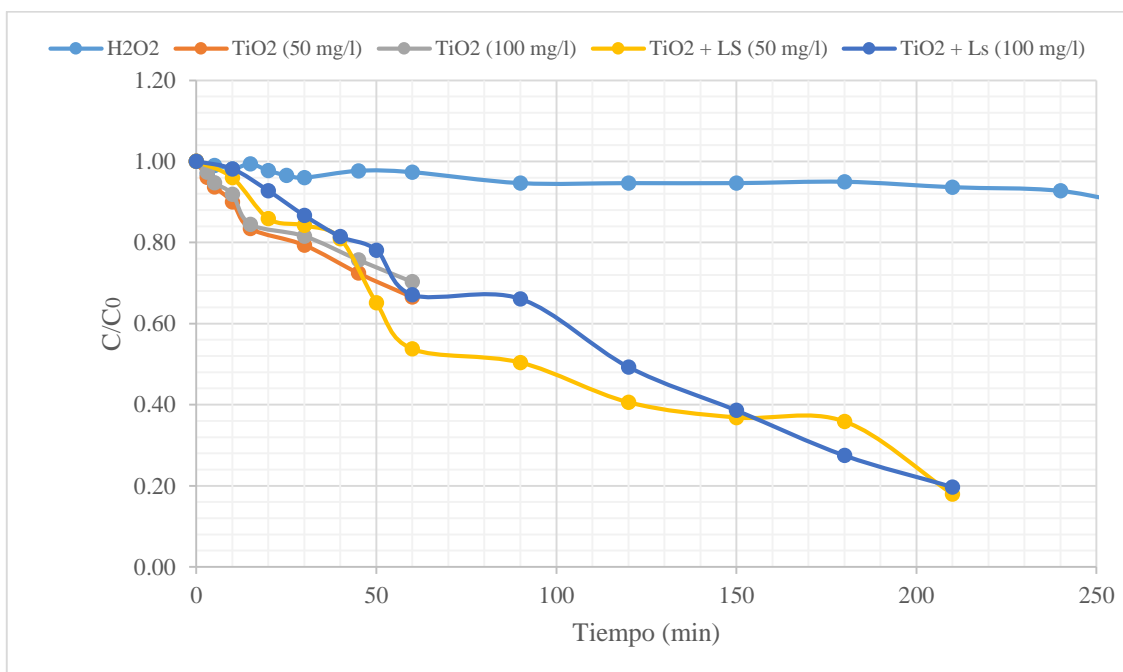


Figura 13. Degradación de Azul de metileno, fuente propia.

En las figuras 14 y 15 se presentan los resultados en la degradación de Rodamina B y Verde malaquita utilizando diferentes fotocatalizadores, en el cual se evaluó la capacidad de degradación de las cobaltitas Lantano-EDTA y Lantano-Glicina en comparación con dióxido de titanio y peróxido de hidrógeno.

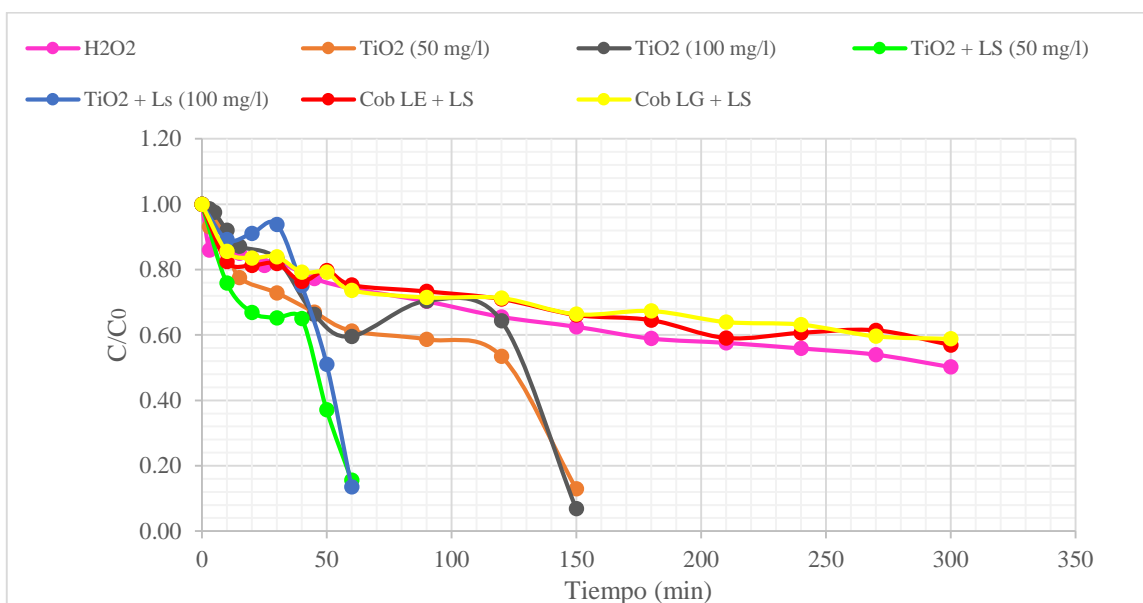


Figura 14. Degradación de Rodamina B, fuente propia.

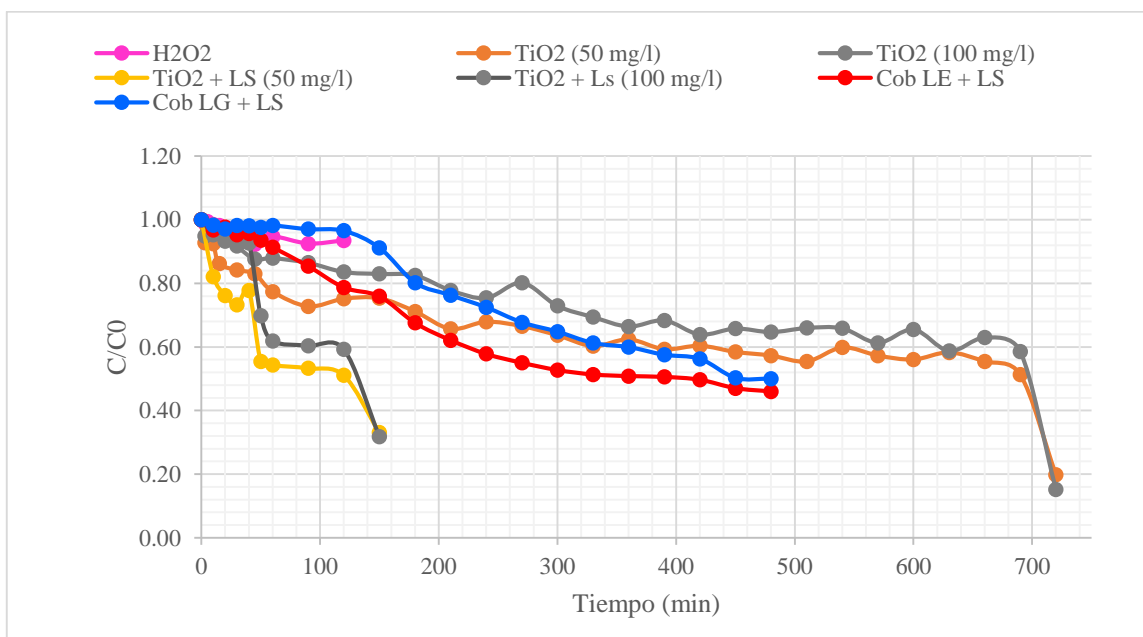


Figura 15. Degradación de Verde malaquita, fuente propia.

Las condiciones para evaluar las cobaltitas fueron las siguientes: concentración inicial de colorante de 20 mg/L, concentración de TiO_2 de 50 y 100 mg/L, concentración de cobaltitas Lantano-EDTA y Lantano-glicina de 100 mg/L, un tiempo máximo de evaluación de 24 horas y luz solar para promover el proceso de fotocátalisis.

El TiO_2 sigue teniendo la mayor eficiencia como en los anteriores resultados analizados con un porcentaje de remoción de Rodamina B y Verde malaquita entre el 68% y 85% utilizando luz solar, las cobaltitas Lantano-EDTA y Lantano-Glicina presentaron una remoción de colorante Rodamina B de 43.05% y 41.16% y una remoción de Verde Malaquita de 53.98% y 49.99% respectivamente.

Para hacer comparables los ensayos se presentan los resultados obtenidos en 90 minutos de análisis manteniendo fijas la demás variable establecida (ver tabla 14), donde se puede observar la diferencia en la eficiencia de los fotocatalizadores, el TiO_2 ya alcanzaba porcentajes de remoción cercanos al 85% y las cobaltitas al 30%.

Luego de observar la eficiencia de este material se puede afirmar que funciona como fotocatalizador, aunque este no cuenta con las propiedades texturales del TiO_2 presentó muy buenos resultados, se debe mejorar las propiedades texturales de la cobaltita para obtener mejores resultados. Suponiendo que al mejorar dichas propiedades se obtendrá un mejor fotocatalizador, de la misma manera se debe tener en cuenta el tiempo de análisis, concentración del colorante y del fotocatalizador etc. Buscando condiciones óptimas para el proceso y lograr la mayor eficiencia posible.

Para comparar los resultados obtenidos por las cobaltitas Lantano-EDTA y Lantano-Glicina se consulta en la literatura trabajos parecidos, específicamente en el llevado a cabo por (Martinez, 2010, pp. 152 - 160) utilizaron molibdato ($\alpha\text{-Bi}_2\text{MoO}_{12}$) para degradar

Rodamina B, y concentración de colorante de 5 mg/L y de catalizador 220 mg/L, tiempo de monitoreo máximo 360 minutos, utilizando materiales sintetizados a diferentes temperaturas de calcinación (400, 450, 500, 600 y 700 °C). Estos presentaron porcentajes de remoción de 100%, 100%, 90%, 87% y 50%, respectivamente, donde el molibdato calcinado a 400°C fue el mejor fotocatalizador. Al comparar estos resultados con el obtenido para las cobaltitas en la remoción de Rodamina B, se puede decir que es un buen fotocatalizador, ya que se obtuvo un porcentaje de remoción máximo de 53% en 510 minutos, cabe resaltar que la concentración de colorante tratado con molibdato fue cuatro veces menor que la utilizada en este trabajo, de la misma manera la concentración de cobaltitas fue aproximadamente la mitad de la concentración de molibdato.

Adicionalmente se resalta que la temperatura de calcinación de un material tiene influencia sobre las características texturales del mismo, lo cual es un factor determinante para mejorar dichas características y obtener un material con mayor actividad fotocatalítica.

En la tabla 13 se muestran los porcentajes de remoción y tiempos de monitoreo de cada ensayo realizado, donde: RB: Rodamina, VM: verde malaquita, TAR: Tartrazina y AM: azul de metileno.

Tabla 13

Porcentajes de remoción y tiempo de monitoreo obtenido para cada colorante con cada fotocatalizador.

Fotocatalizador	% Remoción de Colorantes				Tiempo de monitoreo (min) por colorante			
	RB	VM	TAR	AM	RB	VM	TAR	AM
H ₂ O ₂ /UV	49.77	46.10	7.37	30.64	300	960	960	1320
TiO ₂ /UV (50 mg/L)	87.02	80.17	95.45	91.81	180	750	900	1080
TiO ₂ /UV (100 mg/L)	96.52	84.78	96.52	80.32	180	750	900	1080
TiO ₂ /Luz Solar (50 mg/L)	84.42	66.90	94.23	82.08	90	180	210	240
TiO ₂ /Luz Solar (100 mg/L)	86.48	68.16	95.04	80.32	90	180	210	240
Cobaltita EDTA (100 mg/L)	43.05	53.98	-----	-----	330	510	-----	-----
cobaltita Glicina (100 mg/L)	41.16	49.99	-----	-----	330	510	-----	-----

Nota: Resultados obtenidos en la remoción de colorantes con fotocatálisis, fuente propia.

En la tabla 14 se muestran los porcentajes de remoción obtenidos en un tiempo de análisis de 90 minutos, se presenta dicha información para hacer una comparación de efectividad de los fotocatalizadores en un tiempo determinado.

Tabla 14

Porcentajes de remoción en un tiempo de 90 minutos de análisis.

Fotocatalizadores	% Remoción de Colorantes en un tiempo de 90 minutos			
	RB	VM	TAR	AM
H ₂ O ₂ /UV	29.71	7.50	2.05	5.37
TiO ₂ /UV (50 mg/L)	38.77	22.59	15.86	33.50
TiO ₂ /UV (100 mg/L)	40.40	12.06	16.23	29.70
TiO ₂ /Luz Solar (50 mg/L)	84.42	45.71	18.44	46.28
TiO ₂ /Luz Solar (100 mg/L)	86.48	38.12	17.11	32.93
Cobaltita EDTA (100 mg/L)	24.74	26.32	-----	-----
cobaltita Glicina (100 mg/L)	8.62	1.79	-----	-----

Nota: Resultados obtenidos en la remoción de colorantes en un periodo de 90 minutos, fuente propia.

Como se observa en la tabla 14, en la remoción de Rodamina B el fotocatalizador con mayor efectividad fue el TiO_2 , luego le sigue el peróxido de hidrogeno y finalmente la cobaltita. En la remoción de Verde Malaquita el TiO_2 sigue presentando mejores resultados, pero en este caso las cobaltitas presentan mejor remoción que el peróxido de hidrogeno, y en la degradación de Tartrazina y Azul de metileno el TiO_2 sigue siendo el mejor fotocatalizador. Esto indica que el tiempo de análisis tiene mucha influencia en la actividad, al igual que la energía utilizada para promover las reacciones fotocatalíticas. Al ser comparados los porcentajes de remoción en un mismo tiempo de degradación se logra observar la diferencia en la efectividad, dando así una idea de la capacidad del TiO_2 como fotocatalizador, por lo cual es recomendable ampliar el estudio de las cobaltitas para mejorar su comportamiento frente a los otros fotocatalizadores.

A continuación, se muestran resultados de ensayos realizados para degradación de Rodamina B y Verde Malaquita utilizando cobaltitas a – EDTA y Lantano – Glicina, los cuales fueron se llevaron en las siguientes condiciones. Se utilizó luz generada por lámparas, el reactor fotocatalítico y concentraciones de catalizador y colorante de 100 mg/L y 20 mg/L respectivamente.

En estos ensayos no se ve ningún cambio respecto al tiempo analizado en la concentración del colorante en el agua ya que las cobaltitas son materiales fotocatalíticos que trabajan en el espectro visible, estos ensayos fueron realizados utilizando luz generada con lámparas en el espectro UV, por lo tanto, las cobaltitas no fueron activadas y no presentaron ninguna actividad fotocatalítica.

Tabla 15

Degradación de Rodamina B.

tiempo (min)	Lantano- EDTA			Lantano-glicina		
	Absorbancia	concentración	C/C ₀	Absorbancia	concentración	C/C ₀
0	0.396	21.068	1.000	0.377	20.201	1.000
3	0.383	20.475	0.972	0.376	20.155	0.998
5	0.371	19.927	0.946	0.355	19.196	0.950
10	0.387	20.658	0.980	0.360	19.425	0.962
15	0.391	20.840	0.989	0.365	19.653	0.973
20	0.379	20.292	0.963	0.361	19.470	0.964
25	0.386	20.612	0.978	0.374	20.064	0.993
30	0.361	19.470	0.924	0.359	19.379	0.959
45	0.383	20.475	0.972	0.354	19.151	0.948
60	0.387	20.658	0.980	0.372	19.973	0.989
90	0.375	20.110	0.954	0.375	20.110	0.995
120	0.383	20.475	0.972	0.369	19.836	0.982

Nota: Degradación de rodamina B utilizando cobaltitas estimuladas con luz UV generada., fuente propia.

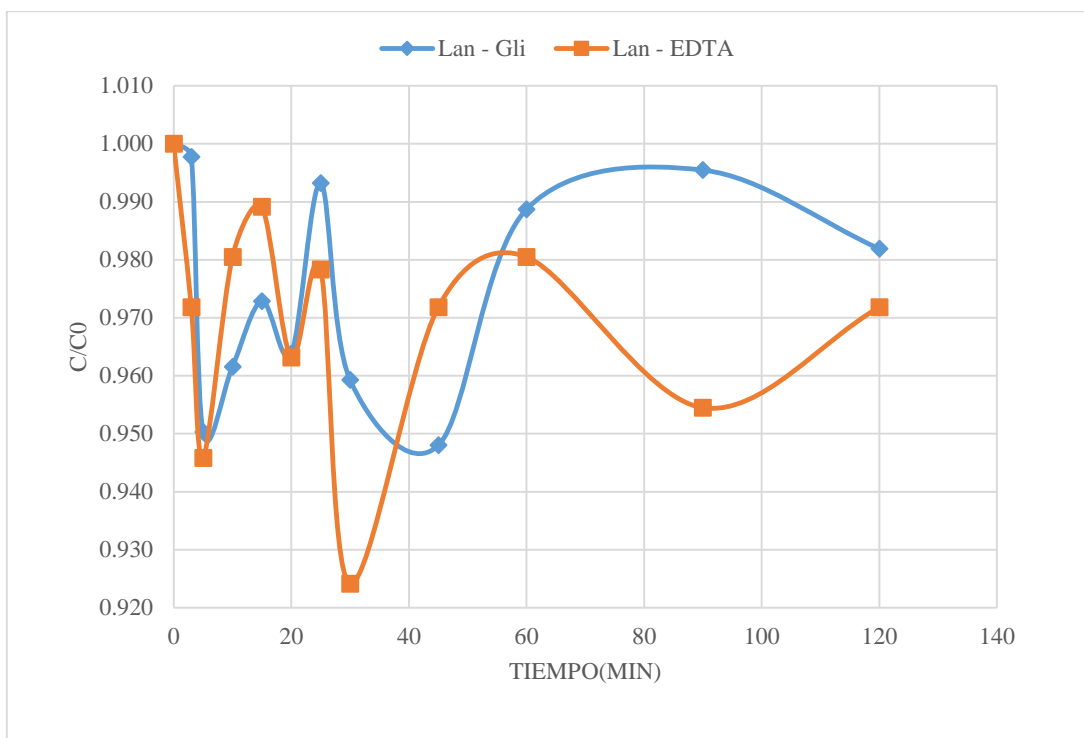


Figura 16. Degradación de Rodamina B, fuente propia.

Tabla 16

Degradación de Verde malaquita.

tiempo (min)	Lantano- EDTA			Lantano-glicina		
	Absorbancia	concentración	C/C ₀	Absorbancia	concentración	C/C ₀
0	0.538	24.912	1.000	0.522	24.409	1.000
3	0.532	24.723	0.992	0.514	24.157	0.990
5	0.512	24.094	0.967	0.517	24.252	0.994
10	0.528	24.597	0.987	0.508	23.969	0.982
15	0.516	24.223	0.972	0.506	23.906	0.979
20	0.523	24.440	0.981	0.522	24.409	1.000
25	0.524	24.472	0.982	0.508	23.969	0.982
30	0.514	24.157	0.970	0.508	23.969	0.982
45	0.530	24.660	0.990	0.518	24.283	0.995
60	0.521	24.377	0.979	0.520	24.346	0.997
90	0.518	24.283	0.975	0.512	24.094	0.987
120	0.525	24.503	0.984	0.504	23.843	0.977

Nota: Degradación de Verde malaquita utilizando cobaltitas estimuladas con luz UV generada., fuente propia.

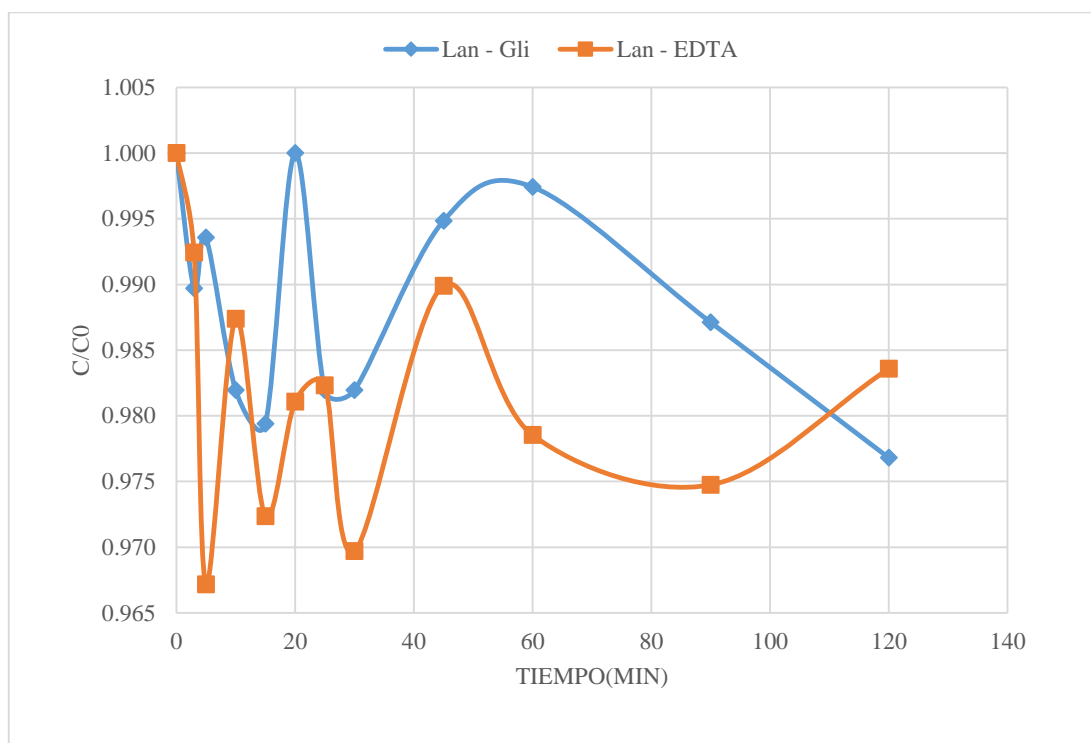


Figura 17. Degradación de Verde malaquita, fuente propia.

Conclusiones

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en este proyecto, se puede establecer que el dióxido de titanio y el peróxido de Hidrogeno tienen mayor eficiencia en el proceso de remoción de colorantes en comparación con las cobaltitas. Por otra parte, cabe resaltar que el proceso de remoción fotocatalítico se ve favorecido cuando se utiliza la radiación solar, esto se debe a factores como el rango de absorción de los fotocatalizadores, la longitud de onda irradiada y también a que el espectro de radiación de la luz solar es más amplio en comparación con las lámparas. Otra característica importante en la fotocatalisis son las propiedades texturales del material, siendo el TiO_2 (P-25) el fotocatalizador que tiene mejores propiedades texturales en comparación con la cobaltita. Sin embargo, el desarrollo de esas propiedades, hasta llegar a un producto altamente comercializado, ha requerido de un gran esfuerzo investigativo en síntesis de materiales. En este trabajo se estudian sus características como fotocatalizador y se establecen porcentajes de remoción entre el 80% y 90%, manteniendo su posición como el fotocatalizador más eficiente.

Por otra parte, el peróxido de Hidrogeno es un fotocatalizador que se puede usar en combinación con otros fotocatalizadores, aumentando conjuntamente la capacidad fotocatalítica. Por si solo tiene un bajo rendimiento en comparación con el dióxido de titanio, pero presenta mejores resultados que las cobaltitas, lo cual hace que sea una opción de mejora en el proceso de degradación de colorantes mediante fotocatalisis.

Con respecto a los objetivos planteados, la síntesis de cobaltita se llevó a cabo de forma exitosa y al aplicar las técnicas de caracterización según los resultados obtenidos se puede afirmar que el material corresponde a cobaltitas. Mediante ensayos preliminares donde se utilizaron concentraciones de fotocatalizador tomadas de la literatura, se determinaron las

condiciones para realizar la evaluación de la cobaltita. Según los resultados obtenidos se remueve un 50% de los colorantes tratados por lo que se puede afirmar que en este proyecto de grado se cumplió con el objetivo planteado de evaluar la cobaltita como fotocatalizador de forma exitosa.

Aunque la eficiencia obtenida fue menor en comparación con el TiO_2 y H_2O_2 , se establece que se pueden generar nuevos materiales con características útiles para el desarrollo de procesos de tratamientos de agua, por lo cual queda establecido una nueva línea de investigación con el fin de encontrar un nuevo fotocatalizador, que presente mayor eficiencia que el dióxido de titanio, que sea de fácil obtención y de menor costo.

Recomendaciones

En el proceso de tratamientos de aguas residuales mediante la fotocátalisis, se puede observar según los resultados obtenidos que el dióxido de titanio tiene mejor rendimiento que las cobaltitas, no obstante, a pesar de ser un nuevo material fotocatalítica se presentó una buena eficiencia. Por lo cual se pueden establecer mejoras que permitan aumentar la eficiencia de las cobaltitas o si se da el caso la eficiencia del dióxido de titanio. Para mejorar la eficiencia de remoción utilizando cobaltitas, se propone realizar un análisis de las condiciones establecidas, incluyendo nuevas variables como el pH, la intensidad de la radiación solar, tiempo de monitoreo, concentración del fotocatalizador y del colorante, según los resultados se puede variar estas condiciones hasta encontrar en punto de equilibrio donde se pueda observar una mejora en el proceso. En el mismo sentido, se puede mejorar el proceso de síntesis de cobaltitas, analizando las diferentes variables para mejorar las características texturales de las mismas y así obtener una mejor capacidad de degradación fotocatalítica.

Otra posibilidad para mejorar la capacidad del dióxido de titanio es realizar una mezcla entre el dióxido de titanio y las cobaltitas, esta mezcla puede ser tanto física como química, luego de esto utilizar las condiciones óptimas que se establezcan a partir del análisis de resultados obtenidos y ensayar que tan beneficiosos puede ser este dopaje y observar si se tienen mejores resultados a la hora de evaluar el fotocatalizador.

Bibliografía

- Adan, C. (2008). *Fotocatalizadores nanoestructurados de TiO₂ y Fe-TiO₂ para la degradación de compuestos aromáticos en medio acuoso empleando luz solar* (Tesis doctoral), Instituto de catalisis y petroleoquimicas (CSIC), Madrid, España.
- Baicue, J. S. (2015). *Degradacion de azul demetileno y verde malaquita por fotocatalisis heterogenea utilizando dióxido de titanio dopado con nitrógeno (N-TiO₂) bajo luz visible* (Tesis de pregrado), Universidad tecnologica de pereira, Pereira, Colombia.
- Barrios, L. F., Gaviria, L. F., Agudelo, E. A., & Cardona, S. A. (2015). *Tecnologías Para La Remoción De Colorantes Y Pigmentos Presentes En Aguas Residuales*. *Dyna*, 82(191), 118–126, Recuperado de <http://dx.doi.org/10.15446/dyna.v82n191.42924>.
- Billmeyer, F. W. (2004). *Ciencia de los polímeros*. New York: Reverté.
- Blanco, J., Malato, S., Peral, J., Sánchez, B., & Cardona, A. I. (2004). Diseño de reactores para fotocátalisis: evaluación comparativa de las distintas opciones. *Colección Documentos CIEMAT*, 305–328.
- Cabello S. (2000). *Degradación fotocatalítica del fenol mediante TiO₂ modificado con metales de transición y sulfato* (Tesis Doctoral), universidad de Malaga, Malaga, España.
- Carbajo, J. (2013). *Aplicación de la fotocátalisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nanoestructurados de TiO₂* (Tesis doctoral), Instituto de catalisis y petroleoquimicas (CSIC), Madrid, España.
- Castañeda, A. C., & Romero, J. (2014). *Procesos de Oxidación Avanzada Aplicados en el Tratamiento de Aguas de la Industria del Petróleo* (Tesis de maestria), Escuela colombiana de ingenieria "Julio garavito", Colombia.
- Castellar, M., & Osorio, J. (2012). *Estado Del Arte De La Fotocatalisis Solar Como Tecnica Para*

La Remocion De Efluentes Quimicos Provenientes De Laboratorios (Tesis de pregrado),
Universidad San Buenaventura, Cartagena, Colombia.

Castrillon, D., & Osorio, F. J. (2016). Estudio de la incidencia del ion tipo a' en la fase ruddlesden-
popper (rp) de fórmula a' 2 la 2 ti 3 o 10 y su intercambio iónico sobre, 10, 1–7.

Castro, L., & Durán, E. (2014). Degradación y decoloración de agua contaminada con colorantes
textiles mediante procesos de oxidación avanzada. *Tecnología En Marcha*, 27(2), 40–50.

Ceron, C., (2010). *Revision del estado tecnologico de los reactores fotocataliticos para la
descontaminacion de agua* (Tesis de Pregrado), Universidad del valle, Valledupar,
colombia.

Comite de bioseguridad, I. (2013a). Azul de Metileno.

Comite de bioseguridad, I. (2013b). Verde Malaquita.

Correa, J. C. (2014). *obtención, caracterización y actividad fotocatalítica del óxido de titanio
dopado con nitrógeno a partir de urea y nitrato de amonio para su utilización en la región
del visible del espectro electromagnético* (Tesis de pregrado), Universidad tecnologica de
pereira, Pereira, Colombia.

Cruz-Guzmán, M. (2007). *La contaminación de suelos y aguas : su prevención con nuevas
sustancias naturales*. Universidad de Sevilla.

Dominguez, S. (2012). *Estudio de la degradación fotocatalítica de dodecibencenosulfonato (dbs)
en reactores con lámpara de mercurio y con leds* (tesis de pregrado), Universidad de
Cantabria, Cantabria, España.

Fernandez, P. (2003). *Propiedades coloidales de partículas de tio2: aplicación al tratamiento
fotocatalítico solar de aguas* (Tesis doctoral), Universidad de Almería, Almería, España.

Figuerola, M. Z., Torres, L. M., Ruiz, M. Á., Juárez, I., & Gómez, C. (2012). Nuevos

fotocatalizadores $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ y $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ para la eliminación de contaminantes presentes en el agua., *XV*(57), 19–28.

Galeano, L., Navío, J. A., Restrepo, G. M., & Marín, J. M. (2013). Preparación de Sistemas Óxido de Titanio/Óxido de Silicio ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) mediante el Método Solvotérmico para Aplicaciones en Fotocatálisis. *Informacion Tecnologica*, *24*(5), 81–92.

Garces, Luis Fernando; et al Mejia, Edwin alejandro; Santamaria, J. (2003). La fotocatálisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista De Investigación*, *1*(1), 83–92.

Garces, L., Mejia, E., Pañuela, G. (2005). Cinética de degradación y mineralización del colorante Rojo Amaranto por medio de la fotocatálisis con luz solar, *Revista lasallista de investigación*, *2*(I), 19–26.

Gilpavas, E., & Gómez, I. (2014). Degradación y Mineralización de Tartrazina mediante Electro-oxidación . Optimización de las Condiciones de Operación Tartrazine Degradation and Mineralization by Electro- oxidation . *Optimization of the Operating Conditions*, *25*(4), 163–174. <https://doi.org/10.4067/S0718-07642014000400018>.

Gómez, L., Morán, O., Paucar, C., & Gómez, A. (2014). síntesis y caracterización de cobaltitas RBaCo_2O_5 +. *Revista Colombiana de Materiales*, (5), 151–157.

Han, B., Li, Y., Chen, N., Deng, D., Xing, X., & Wang, Y. (2015). Preparation and Photocatalytic Properties of $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$, Gd , and Sm), *Journal of Materials Science and Chemical Engineering* (3), 17–25.

Martinez, A., Villareal, M., Lopez, C. (2010). Síntesis y caracterización de nanopartículas de $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ para su uso como fotocatalizador: Remoción de contaminantes orgánicos de aguas residuales bajo la acción de luz visible. *Ciencia UANL*, *XIII*(2), 152–160.

- Mejia, D., Perez, L. (2014). *obtención y caracterización de óxido de titanio dopado con nitrógeno como fotocatalizador por el método de pechini para uso en reactor solar (CPC)* (Tesis de pregrado), Universidad tecnologica de Pereira, Pereira, Colombia.
- Mendoza, D., Salas, P., Angeles, C., Pérez, R., & Castaño, V. (2004). Caracterización microestructural y morfología de TiO₂ para aplicaciones termoluminiscentes. *Revista Mexicana de Fisica*, 50(SUPPL.), 12–16.
- Meyer, Reactivos, propiedades de la rodamina B. (2007). Hoja de datos de seguridad, 1–5.
- Moran, O., Galeano, V., Vallejo, E., Gómez, A., Paucar, C., & Gomez, L. (2014). On the magnetic behavior of polycrystalline RBaCo₂O_{5+δ} synthesized by solid state and wet chemical routes. *Journal of Physics: Conference Series*, 480, 12 - 35.
- Navarro, S. (2015). *Descontaminación de agua mediante energía solar utilizando un fotocatalizador* (Tesis de pregrado), Uniersidad de la laguna , Santa cruz de tenerife, España.
- Oliveira, M., Ribeiro, R., Gomez, J., Vaconcelos, J. S., Nogueira, I. C., Rivera, J. M., & SILVA, J. (2016). síntese e caracterização de cobaltita de níquel (NiCo₂O₄) obtidas pelo método dos precursores poliméricos. *Holos*, 2(2015), 110 - 119
- Orjuela, M., & Lizarazo, J. (2013). *Sistemas De Plantas De Tratamiento De Aguas Residuales En Colombia* (Tesis de maestría), Universidad nacional de Colombia, Bogota, colombia.
- Orozco, S., et al Barrera. J., Valverde. G., Garcia, M. (2010). Decoloración fotocatalítica homogénea y heterogénea de un colorante azoico , empleando como catalizador dióxido de Titanio dopado con hierro soportado sobre silicio.,
- Pavas, E. (2002). Fotocatálisis: una alternativa viable para la eliminación de compuestos orgánicos. *Revista Universidad EAFIT*, 127, 59–64.

- Pérez Conde, C. (1996). *Sensores ópticos*. Valencia, España, reverté.
- Portela, R. (2008). *Eliminación fotocatalítica de H₂S en aire mediante TiO₂ soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A* (Tesis doctoral). Universidad de Santiago de Compostela, Santiago e compostela, La coruña - España.
- Portillo, D. (2013). *Síntesis de nuevos fotocatalizadores y estudio de su eficiencia en la eliminación de contaminantes fenólicos* (Tesis doctoral), Universidad de las palmas de gran canaria, Las palmas Gtan canaria, España.
- Solans, M. (2008). Procedimiento para la obtención de nano partículas por reacción en microemulsiones de tipo aceite en agua, 1–4.
- Solution, S., & Surfactants, N. (2009). Hoja de datos de seguridad Hoja de datos de seguridad. *Explosion*, 1 - 5.
- Tchernitchin, A. N. (2006). para la decisión sobre líneas base para diversos contaminantes ambientales : ¿ cómo se deciden los riesgos mínimos aceptables , y los efectos adversos mínimos aceptables ?, *Cuad méd soc*, 46 (3) 176 - 194.
- Tinoco, O. R., Medina, A. M., & Zapata, H. (2011). Tratamiento de efluentes textiles con luz ultravioleta solar. *Revista de La Facultad de Ingeniería Industrial*, 14(2), 9–15.
- Tuesta, E. G. (2004). Aplicaciones electrocrómicas y fotocatalíticas del dióxido de titanio. *Revciumi* 8, 8(2), 21–45.
- Pey, J., (2008). *Aplicación de procesos de oxidación avanzada (Fotocatálisis solar) para el tratamiento y reutilización de efluentes textiles* (tesis de pregrado), Universidad politecnica de valencia, Valencia, España.
- Viades, J. (2013). Fenomenos de superficie, adsorcion, (514), 1–17.
- Walters, A., Santillo, D., & Johnhston, P. (2005). *El tratamiento de textiles y sus repercusiones*

ambientales. Laboratorio de investigación GREENPEACE (Vol. 8).

Zuleta Correa, A. (2014). *Evaluacion del proceso de degradacion de un colorante sintetico tipo azo mediante un sistema de fermentacion en estado solido* (Tesis de pregrado), Universidad nacional de colombia, Bogota, Colombia..

Anexo A

Calculo de concentraciones de colorante, medido durante el proceso de fotocátalisis obtenidas a partir de su absorbancia. Utilizando la curva de calibración mostrada en la figura 11, realizada con valores de concentración conocida de los colorantes, se determinó la absorbancia con el espectrofotómetro, de ahí se obtiene la ecuación de la recta que $Y = Mx + B$, siendo Y la absorbancia, M la pendiente, B la constante de intercepción de la recta y X la concentración.

Para cada colorante se obtiene una ecuación, a partir de la cual se despeja la concentración y remplazando los valores conocidos de absorbancia se obtiene la concentración en el momento de la medición.

Calculo tipo para la Rodamina B

$$Y = Mx - B \rightarrow Y = 0.0219x - 0.0654$$

Despejamos X.

$$Y + B = Mx$$

$$X = \frac{Y + B}{M}$$

Enconches reemplazamos los valores de absorbancia obtenidos para obtener la concentración.

$$X = \frac{0.463 + 0.0654}{0.0219} = 24.128 \text{ mg/l}$$

Así se realiza el mismo procedimiento con cada colorante y cada ecuación obtenida mostrada en la figura 11 y se obtienen las concentraciones pertinentes de cada ensayo realizado.

Calculo del GAP de energía para las cobaltitas

Partiendo de los espectros de reflectancia e convierte la longitud de onda en nanómetros a electronvoltios (hv):

$$E = hF$$

$$E = h \frac{C}{\lambda}$$

Donde:

E: electrón voltios (hv)

F: frecuencia

C: velocidad de la luz = $3 * 10^8$ m/s

h: constante de Planck = $6.63 * 10^{-34}$ js

λ : longitud de onda (nm)

Despejando la ecuación anterior obtenemos:

$$\lambda = \frac{hc}{E}$$

Con la cual se calcula la longitud de onda de cada uno de los fotocatalizadores mostrados en la tabla 10.

Anexo B

A continuacion se muestran evidencias del proceso para degradar colorantes en este trabajo de grado.



Figura 18. Mezcla de precursores de cobaltitas, fuente propia.



Figura 19. Control de temperatura en la síntesis de cobaltita, fuente propia.



Figura 20. Baño de arena, fuente propia.



Figura 21. Cobaltitas L-Edta y L- glicina después de calcinar, fuente propia.



Figura 22. Ensayo de degradación de Rodamina B utilizando luz UV con lámparas, fuente propia.

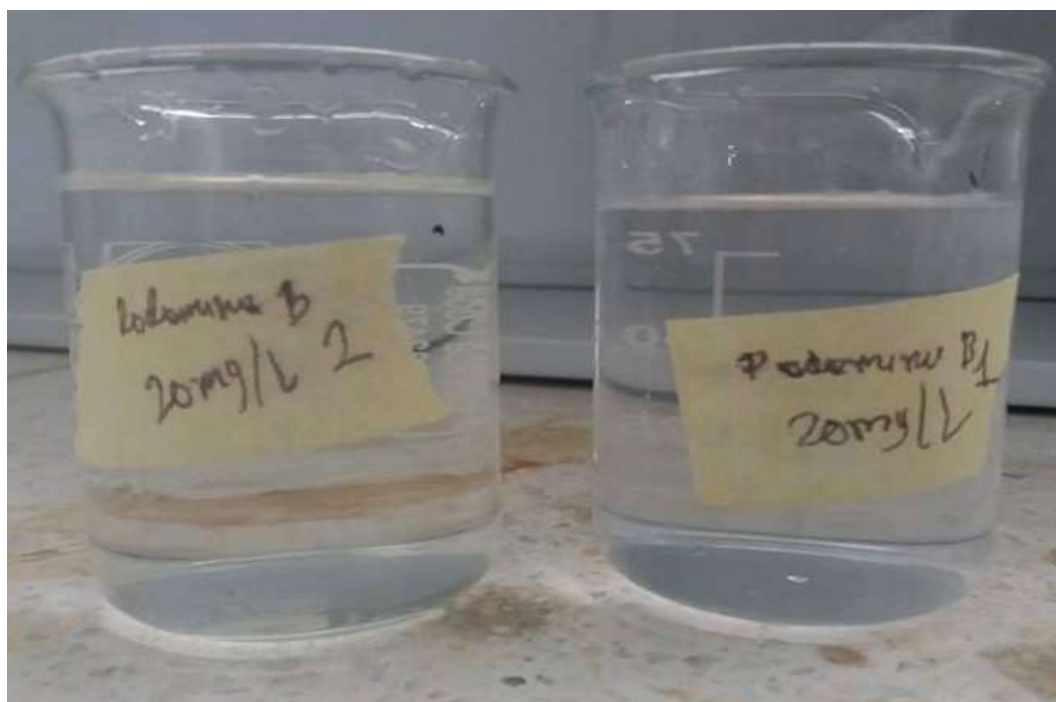


Figura 23. Ensayo de degradación de Rodamina B finalizado, utilizando TiO_2 y luz UV con lámparas, fuente propia.



Figura 24. Ensayo de degradación de Tartrazina utilizando TiO_2 y luz UV con lámparas, fuente propia.



Figura 25. Ensayo de degradación de Tartrazina finalizado, utilizando TiO_2 y luz UV con lámparas, fuente propia.



Figura 26. Ensayo de degradación de Verde Malaquita utilizando TiO_2 y luz UV con lámparas, fuente propia.

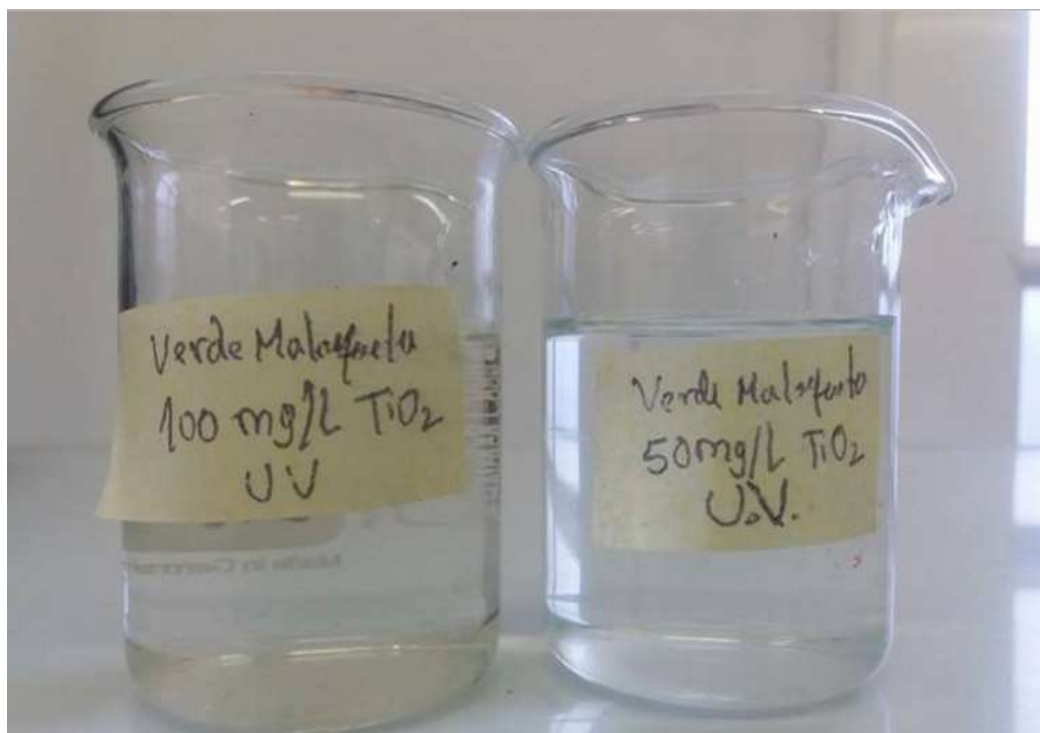


Figura 27. Ensayo de degradación de Verde Malaquita finalizado, utilizando TiO_2 y luz UV con lámparas, fuente propia.



Figura 28. Ensayo de degradación de Azul de metileno utilizando TiO_2 y luz UV con lámparas, fuente propia.

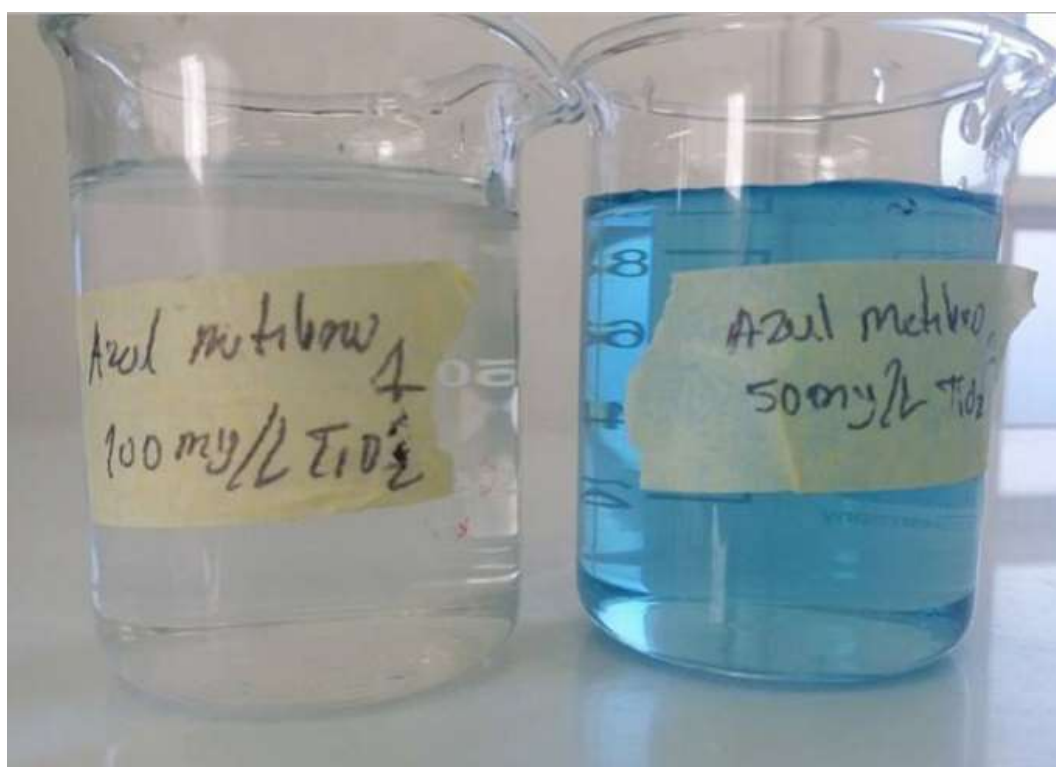


Figura 29. Ensayo de degradación de Azul de metileno finalizado, utilizando TiO_2 y luz UV con lámparas, fuente propia.



Figura 30. Degradación de Rodamina B con TiO_2 utilizando luz solar, fuente propia.



Figura 31. Degradación de Rodamina B con TiO_2 utilizando luz solar, fuente propia.

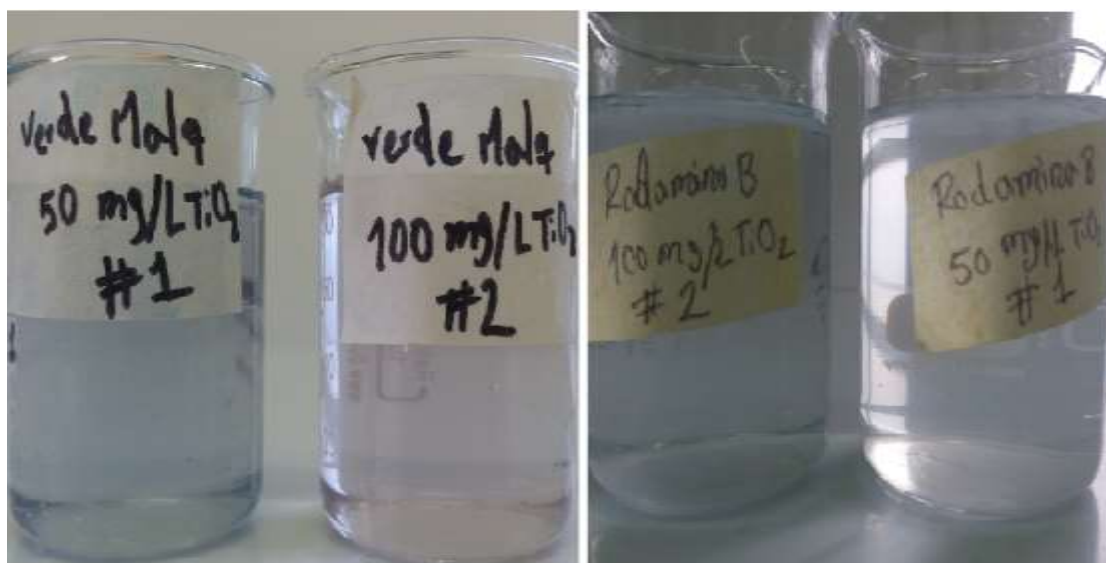


Figura 32. Resultados de la degradación de colorantes con TiO_2 y luz solar, fuente propia.

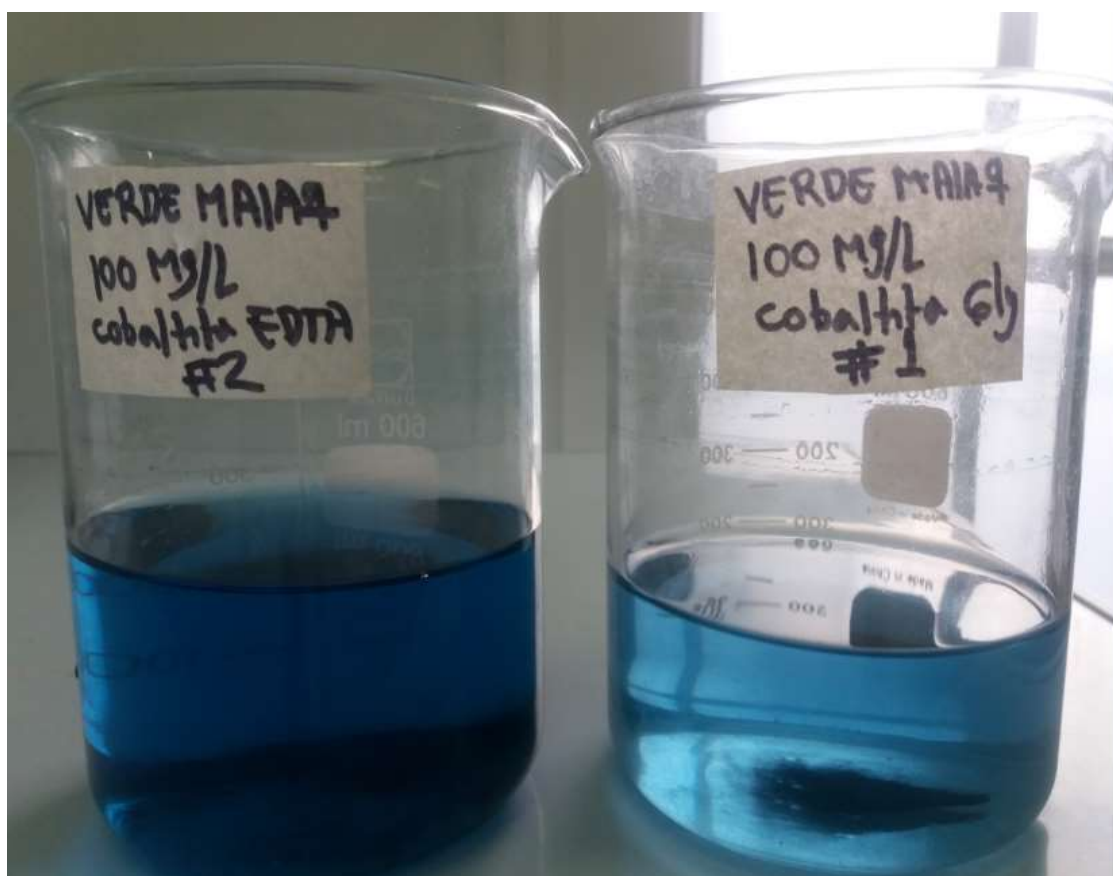


Figura 33. Degradación de verde malaquita utilizando cobaltitas y luz solar, fuente propia.